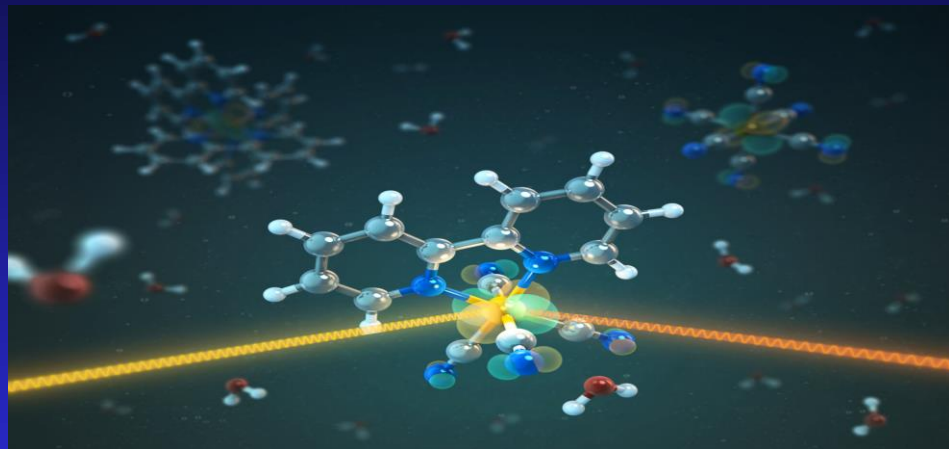
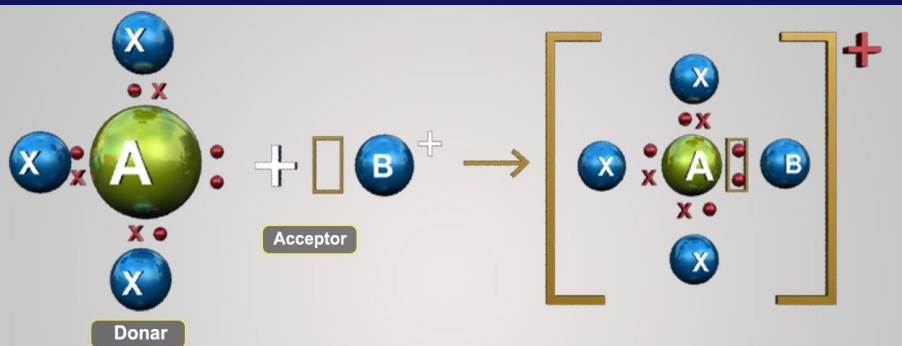


CHEMISTRY OF COORDINATION COMPLEXES

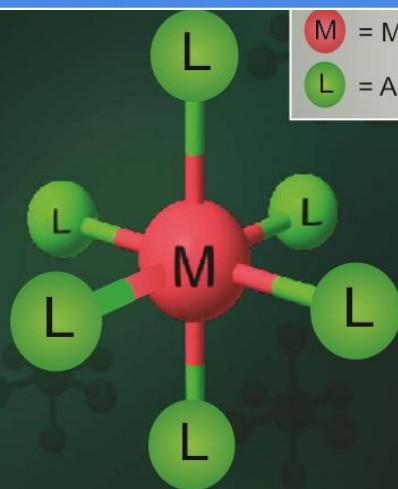
VOLTAMMETRY OF METAL-LIGAND COMPLEXES

Rubin Gulaboski

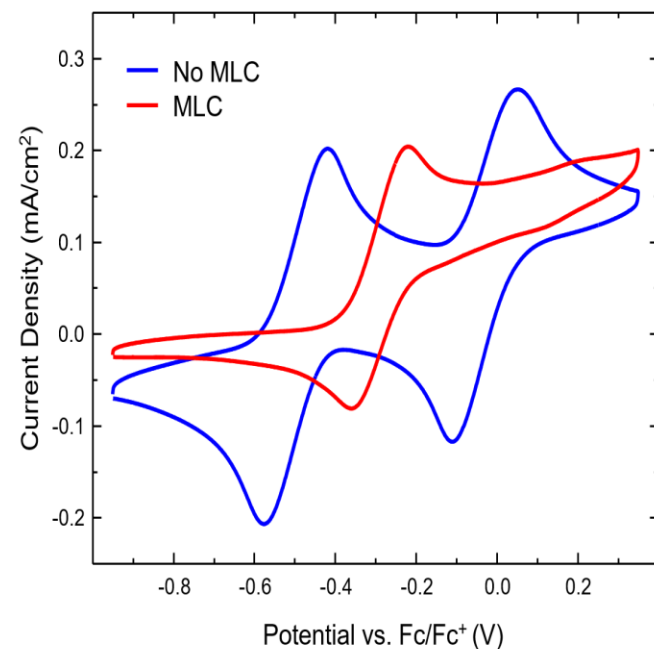
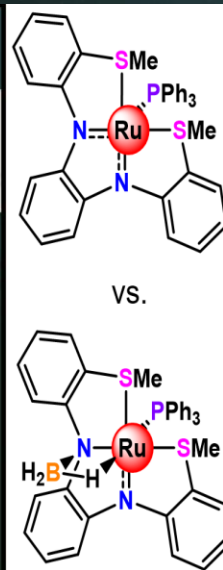
Goce Delcev University Stip, MACEDONIA



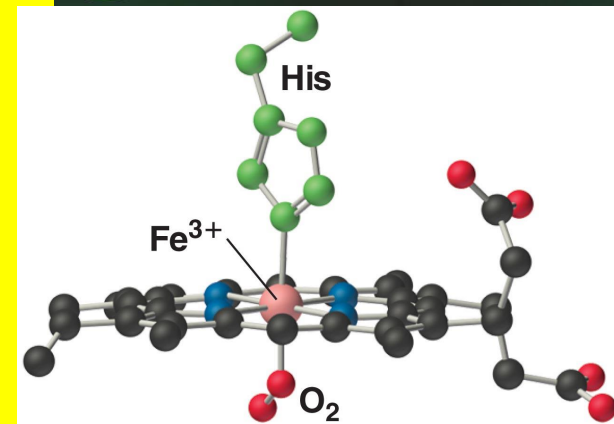
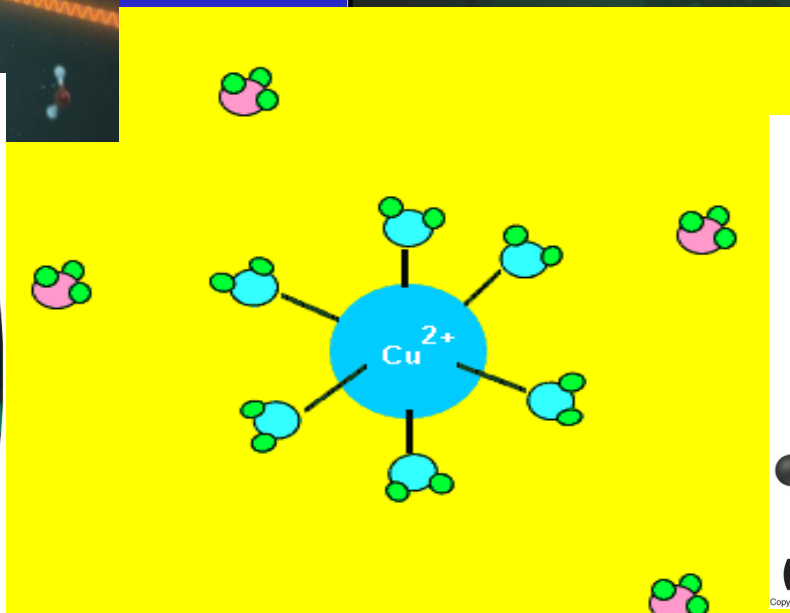
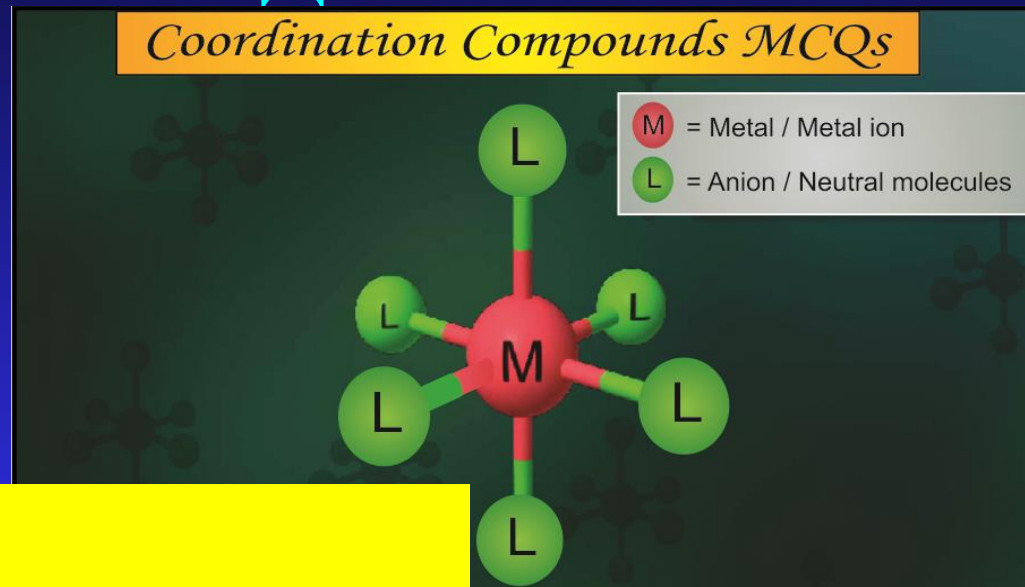
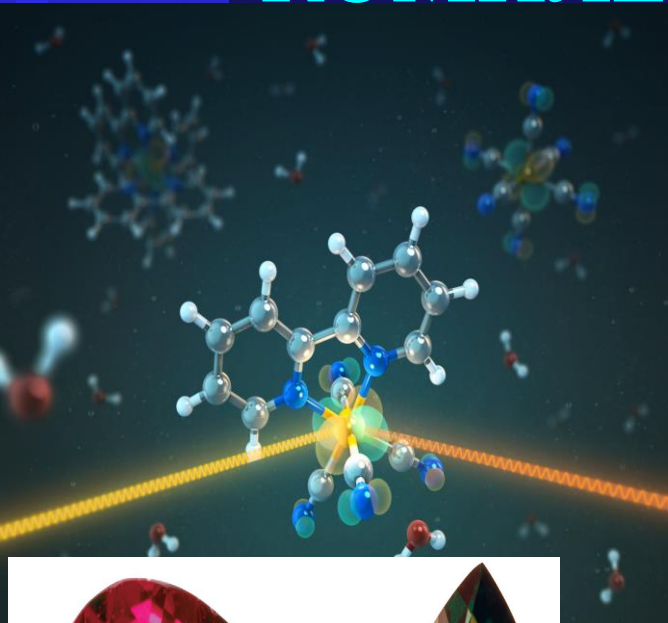
CO-ORDINATE COVALENT BOND



● M = Metal / Metal ion
● L = Anion / Neutral molecules

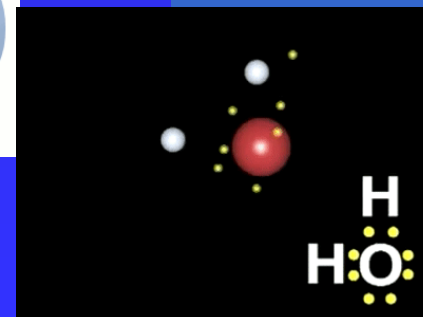
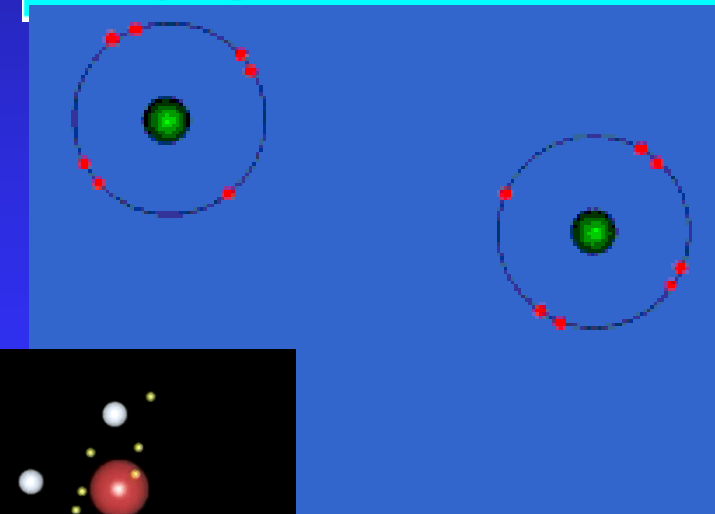
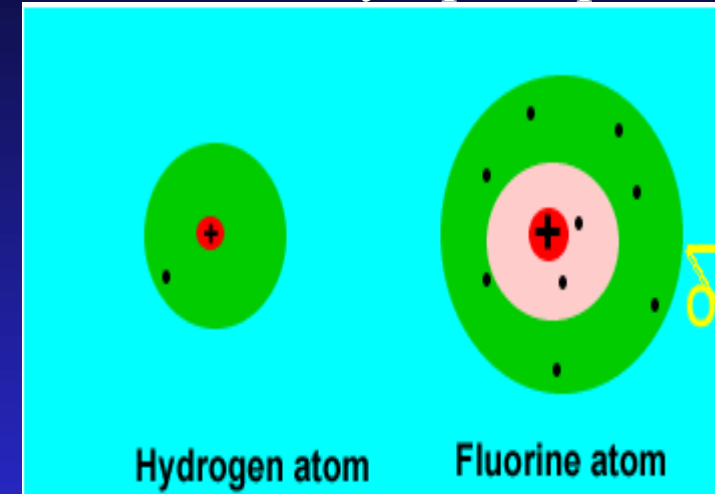
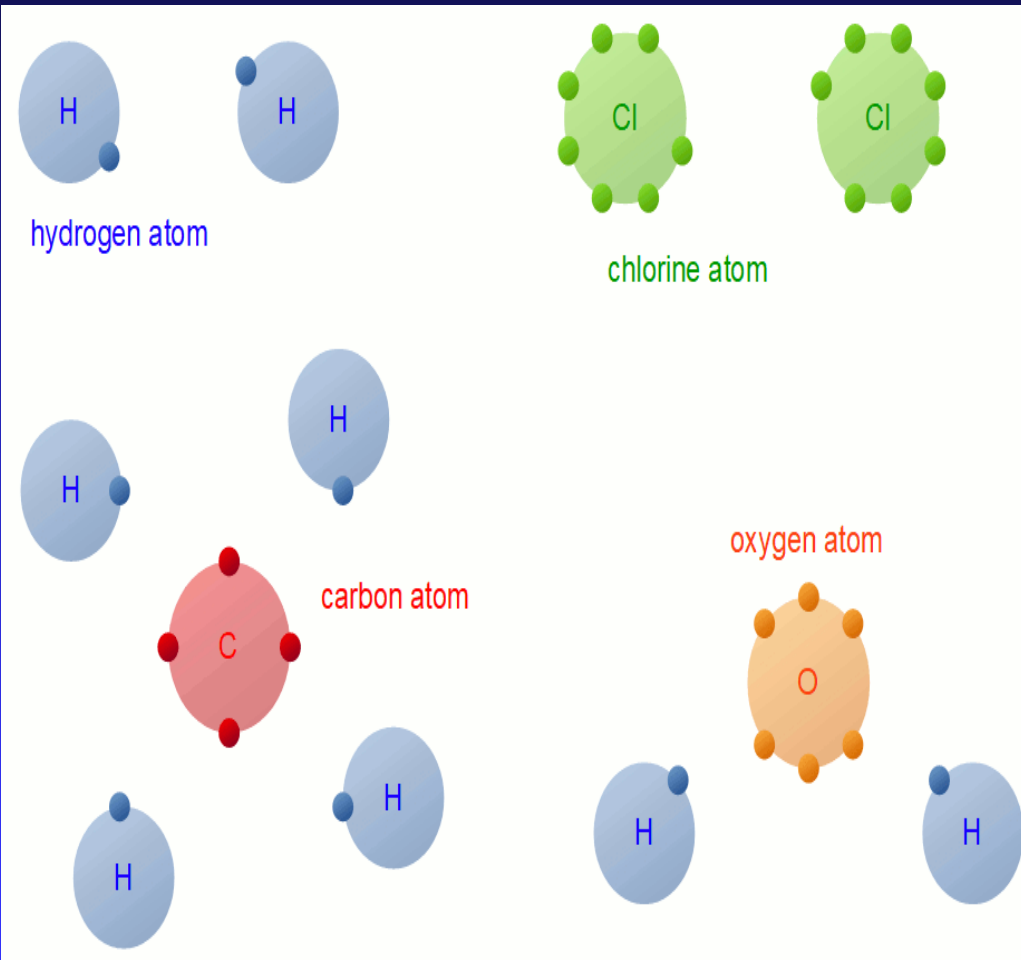


Координациона Хемија на Преодни Метали КОМПЛЕКСНИ СОЕДИНЕНИЈА



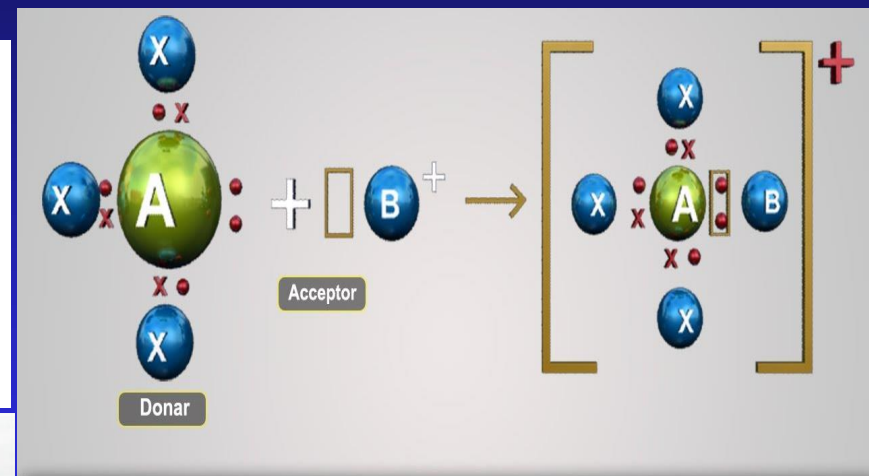
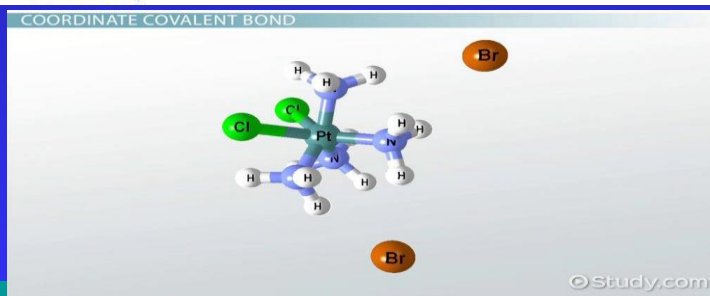
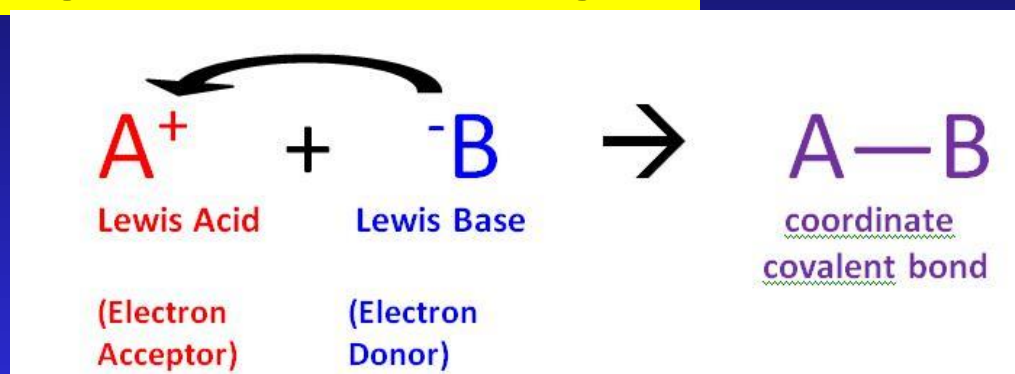
(b) Oxymyoglobin

Знаеме дека една од хемиските врски е **КОВАЛЕНТНАТА ВРСКА** што настанува **со споделување на ЗАЕДНИЧКИ ПАР** од електрони помеѓу два истоимени или разноимени атоми.....неколку примери



НО....постојат соединенија каде **ДВАТА електрони од дадена Хемиска врска ПОТЕКНУВААТ САМО од ЕДНИОТ АТОМ** што е поврзан со хемиска врска со друг атом

ТАКВИТЕ ВРСКИ се нарекуваат **КООРДИНАТИВНИ КОВАЛЕНТНИ ВРСКИ**



CO-ORDINATE COVALENT BOND

Супстанцата што е **ДОНОР** на **ЕЛЕКТРОНСКИ ПАР** се нарекува **Lewis-ова база (или ЛИГАНД)** а супстанцата што е **АКЦЕПТОР** на **ЕЛЕКТРОНСКИ ПАР** е **Lewis-ова киселина**

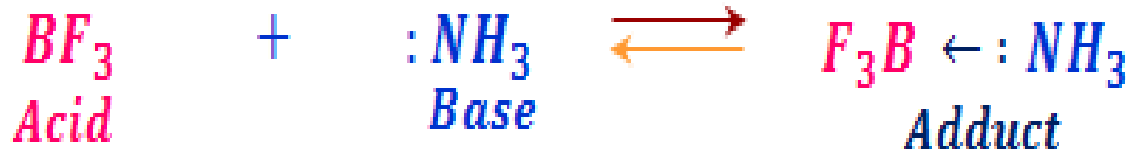
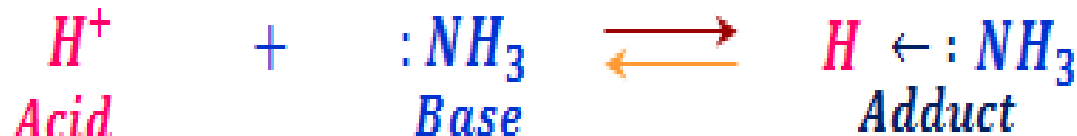
НЕКОИ ПРИМЕРИ ЗА КООРДИНАТИВНИ КОВАЛЕНТНИ ВРСКИ

*Electron pair
acceptor*

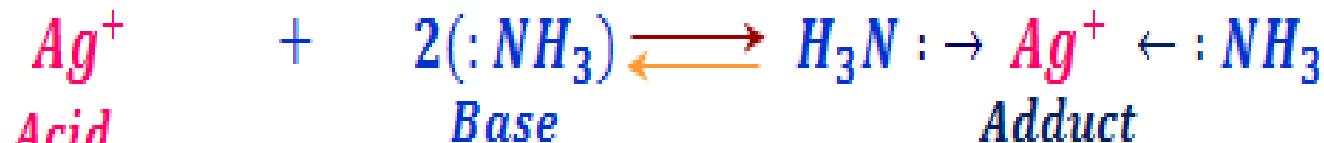
*Electron pair
donor*

*Adduct or addition
compound*

*An acid is an
electron pair
acceptor*



*A base is an
electron pair
donner*



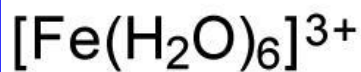
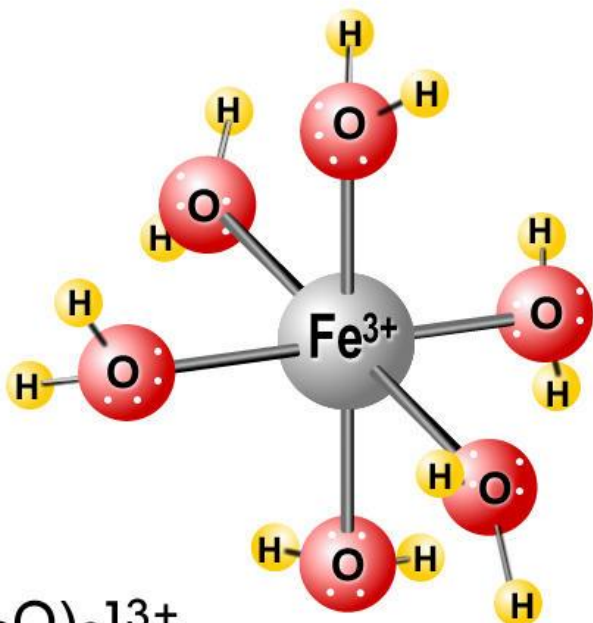
Metal Center



Ligands

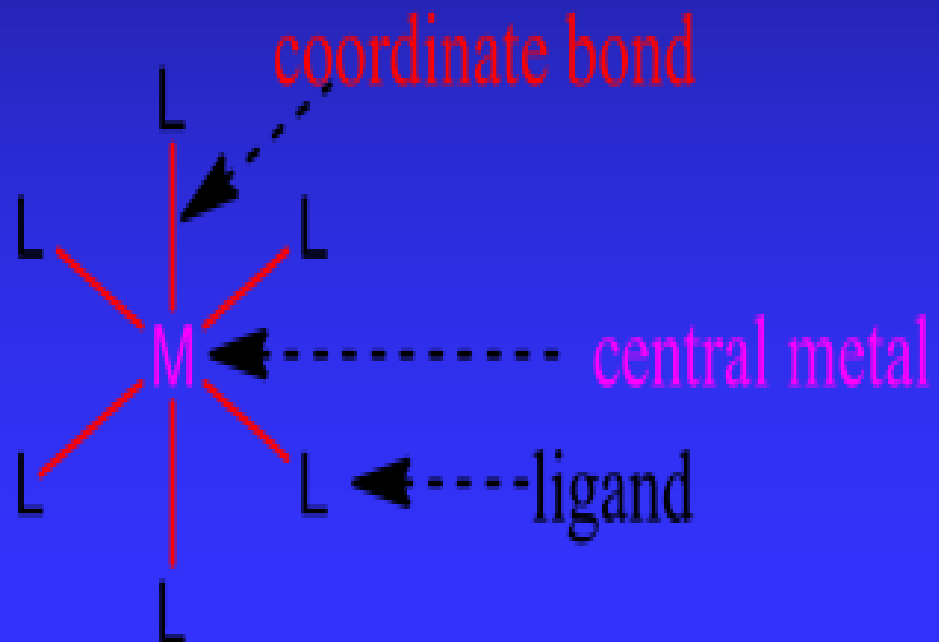
СТРУКТУРА НА
КОМПЛЕКСНИТЕ СОЕДИНЕНИЈА
...мора да имаат еден МЕТАЛЕН јон,
се нарекува ЦЕНТРАЛЕН КАТЈОН
...и најмалку две молекули лиганд!

metal complex

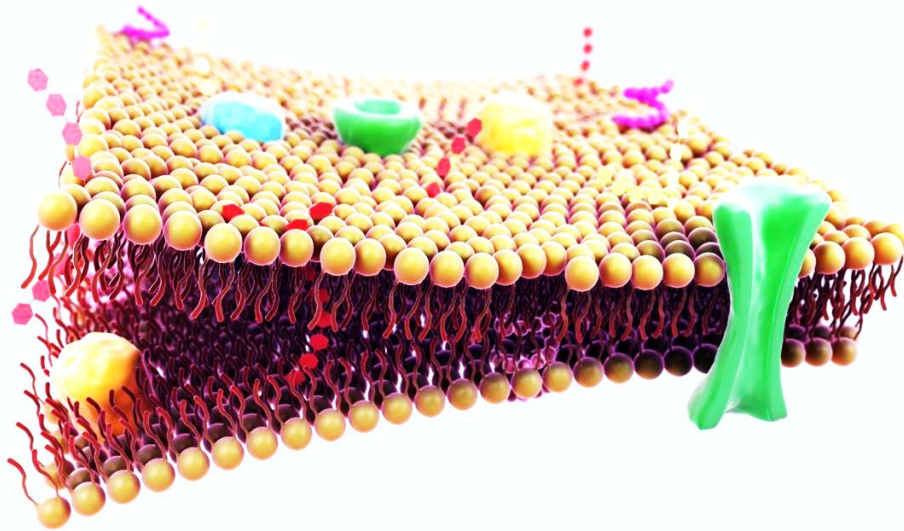


Octahedral

©NCSSM 2003



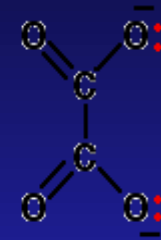
Зошто се важни комплексите во Фармацијата?



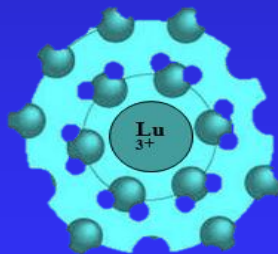
Структура на некои лиганди



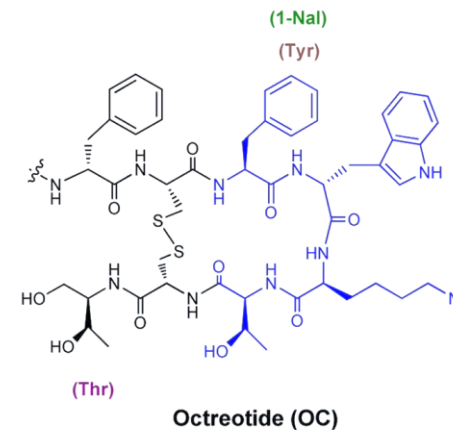
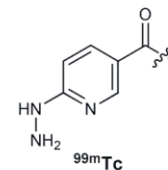
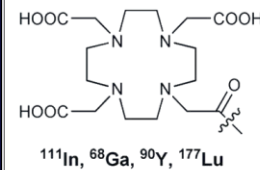
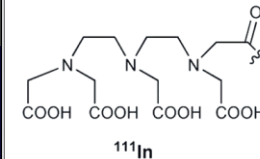
1,2-diaminoethane



ethanedioate ion



Хидрофилен
лек



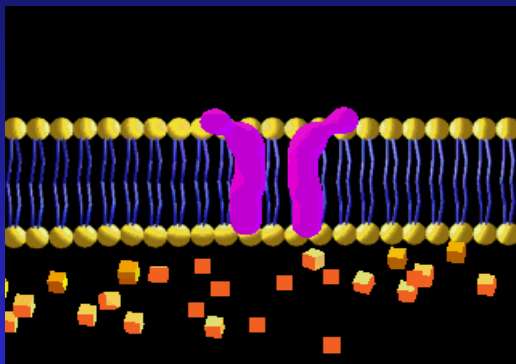
[Tyr³]-Octreotide (TOC)

[Tyr³, Thr⁸]-Octreotide (TATE)

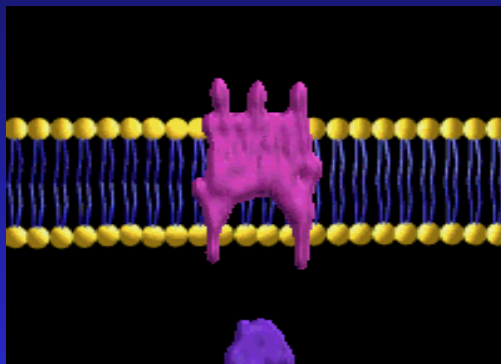
[1-Nal³]-Octreotide (NOC)

...КОМПЛЕКСИТЕ ПОМАГААТ ВО ТРАНСФЕР НА АКТИВНИ КОМПОНЕНТИ ОД ЛЕКОВИТЕ ДА СТИГНАТ ДО ЦЕЛТА (ВО КЛЕТКАТА)

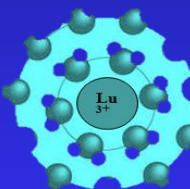
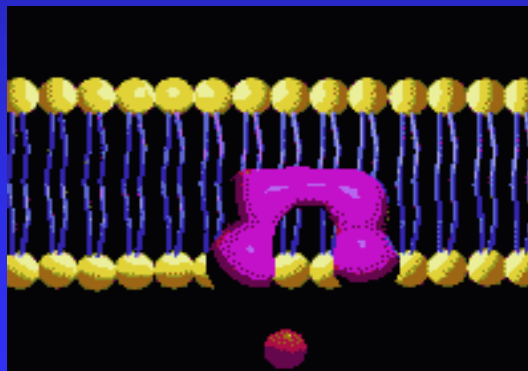
Passive diffusion-transfer of just some compounds



Rejection of the compound off the Lipid membrane -it happens to Many metal ions



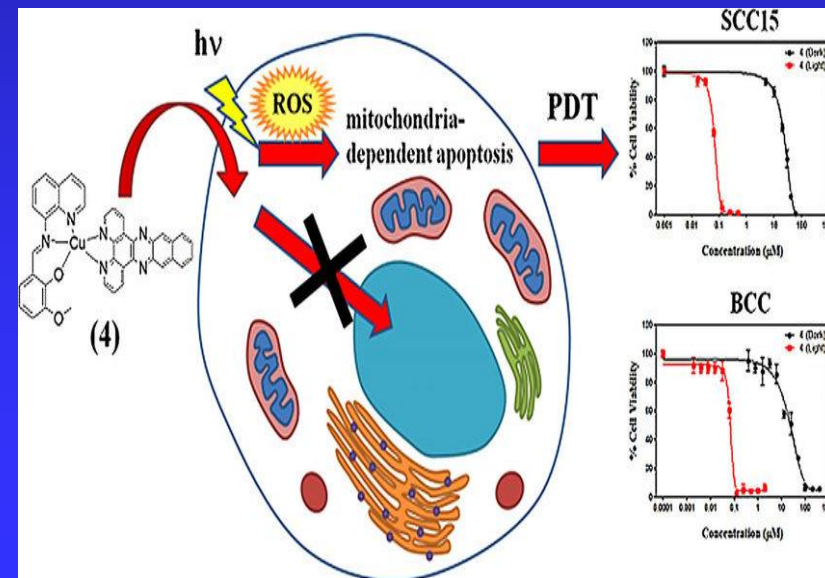
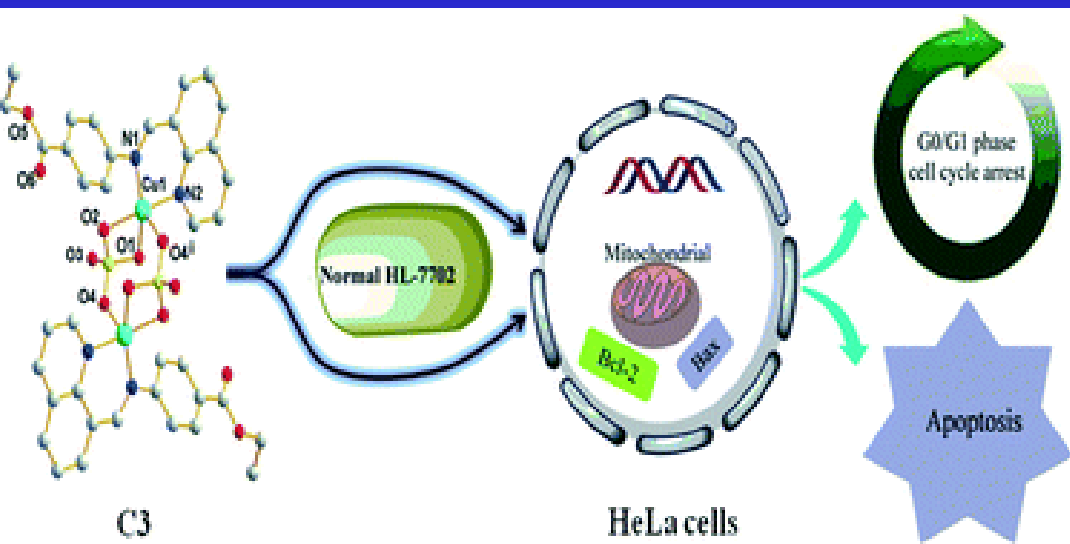
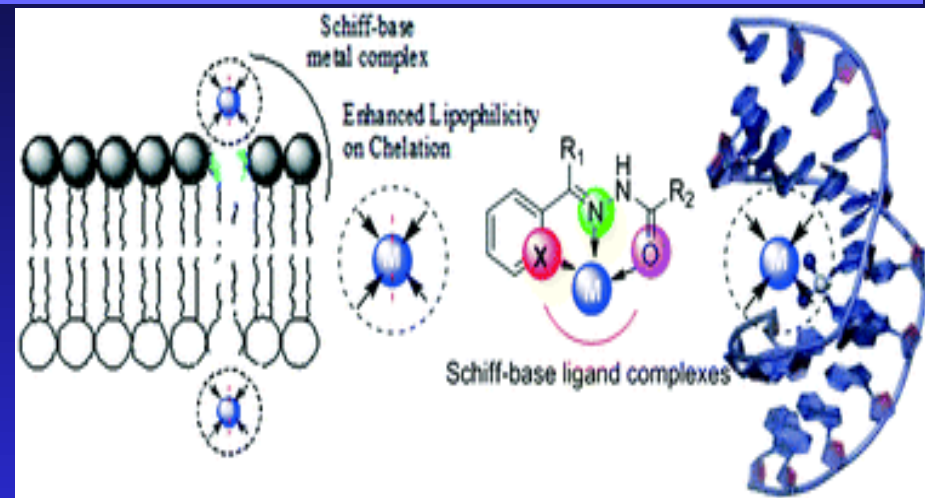
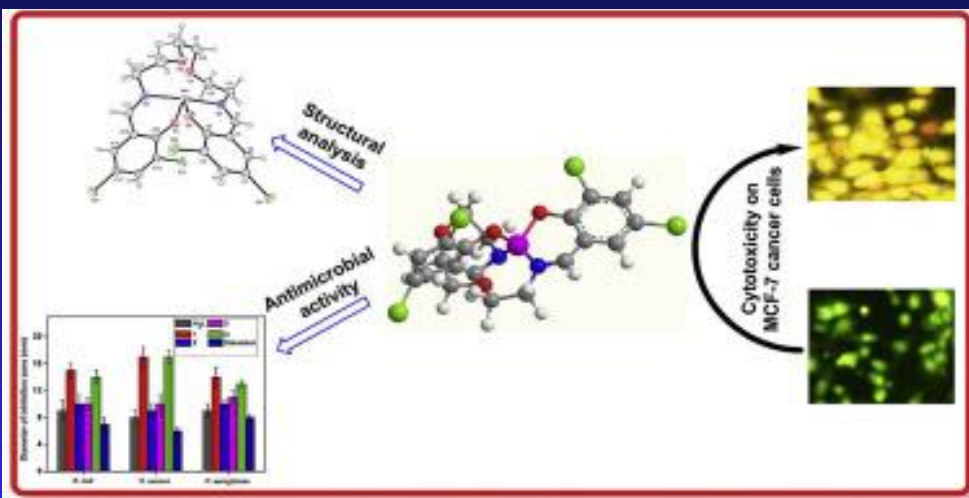
Facilitated transfer - many metal ions form complexes with ligands and they can cross the membrane in form of complexes

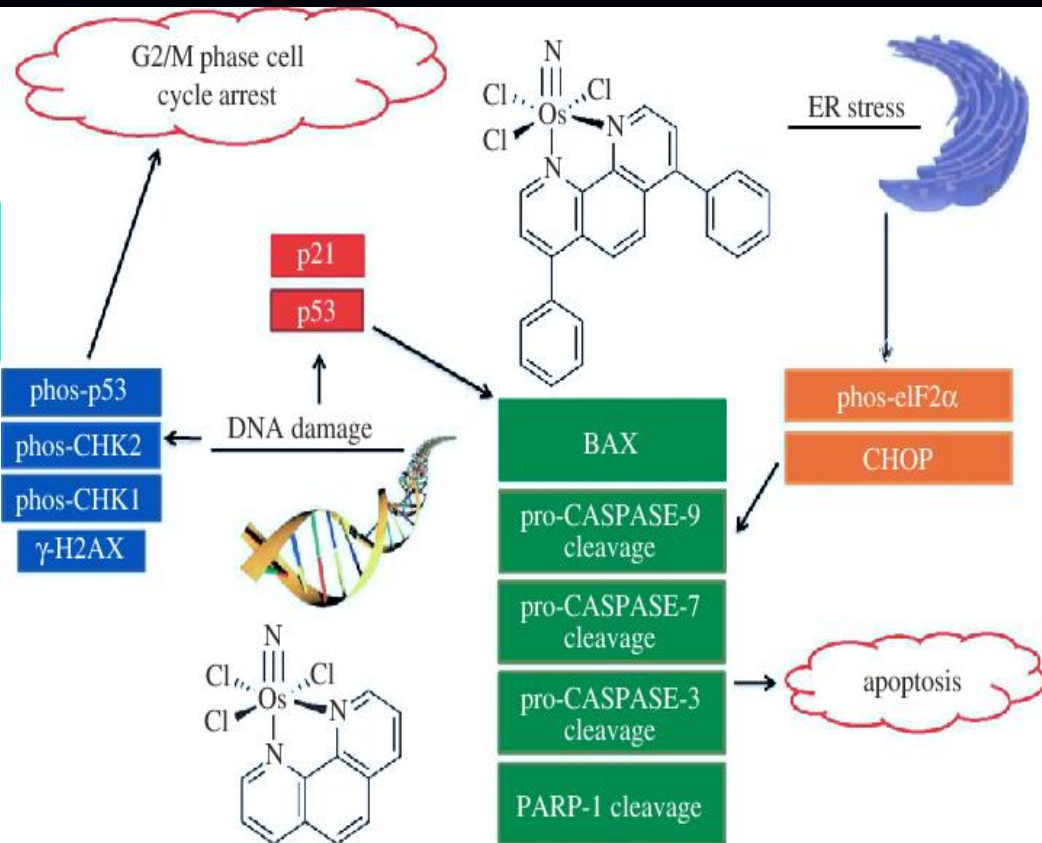
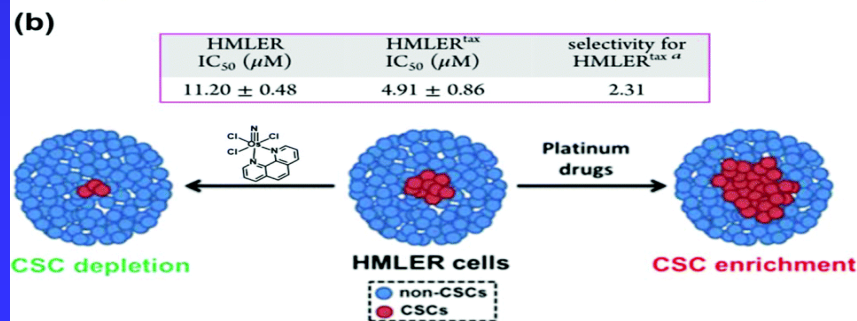
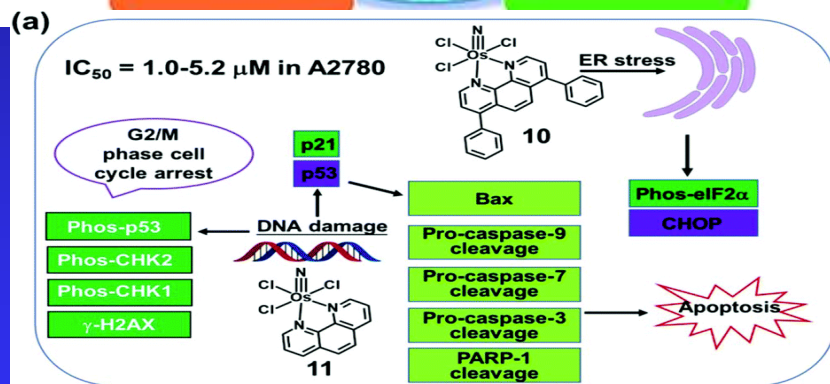
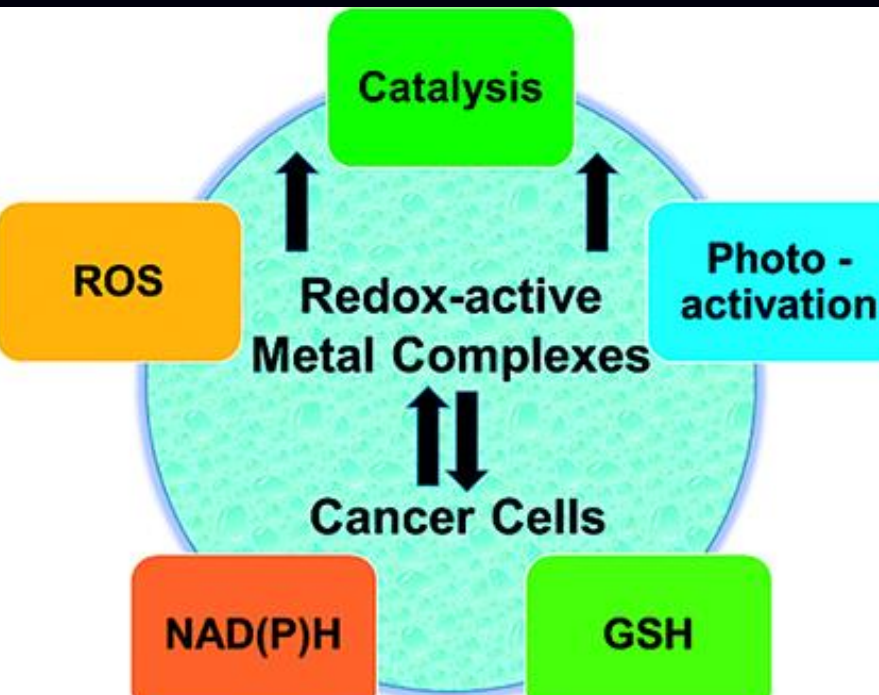


Ако не се Во форма на комплекси, најголем дел од хидрофилните лекови се ОДБИЕНИ од МЕМБРАНАТА на клетката

НАЧИНИ НА ТРАНСФЕР
На МАТЕРИИ преку
КЛЕТОЧНИ МЕМБРАНИ

ОГРОМЕН БРОЈ НА ЛЕКОВИ СЕ во форма на КОМПЛЕКСИ (често наречени хелати) комерцијално присутни ...на овој начин се зголемува нивната БИОДОСТАПНОСТ!





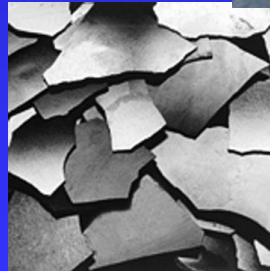
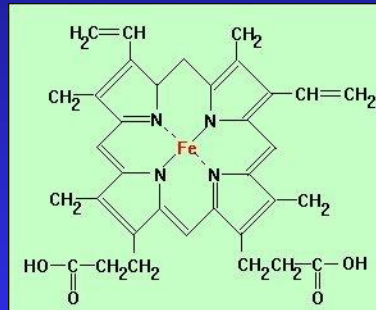
Особено важни во фармацијата и Медицината се т.н.

РЕДОКС МЕТАЛНИ КОМПЛЕКСИ

од кои голем дел, како тие на

Платина и осмиум се користат како **АНТИКАНЦЕРОГЕНИ ЛЕКОВИ**

Каде се се употребуваат преодните метали



Металите
 Што се т.н.
 d-елементи
 т.е. што имаат
 непополнети
 d-орбитали
 се
 т.н.
 Lewis-ови
 КИСЕЛИНИ
 или
 Акцептори на
 Електронски пар

istry: The Molecular Nature of Matter and Change, 2nd Edition. Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. All rights reserved.

d Block and f Block Elements

1A (1)	2A (2)	TRANSITION ELEMENTS d block										3A (13)	4A (14)	5A (15)	6A (16)	7A (17)	8A (18)
		3B (3)	4B (4)	5B (5)	6B (6)	7B (7)	8B (8) (9) (10)			1B (11)	2B (12)						
		21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn						
		39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd						
		57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg						
		89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt		111	112						

INNER TRANSITION ELEMENTS f block

58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

d block elements
 f block elements
 Periodic table
 Transition elements
 Inner transition
 elements

		<i>d</i> -block transition elements															
		Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn						
		Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd						
		La*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg						
		Ac†	Unq	Unp	Unh	Uns	Uno	Une	Uun	Uuu							

f-block transition elements

*Lanthanides

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

† Actinides

Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
----	----	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

Приказ на изглед на МЕТАЛИ што можат да креираат комплекси

Titanium, Ti

Chromium, Cr



Scandium, Sc

Vanadium, V

Manganese, Mn

Cobalt, Co

Copper, Cu



Iron, Fe

Nickel, Ni

Zinc, Zn

Пополнетост на d-орбиталите кај преодните елементи

Table 23.1 Orbital Occupancy of the Period 4 Transition Metals

Element	Partial Orbital Diagram			Unpaired Electrons
	4s	3d	4p	
Sc				1
Ti				2
V				3
Cr				6
Mn				5
Fe				4
Co				3
Ni				2
Cu				1
Zn				0

Боја на некои комплекси на преодните метали

**e^- in partially filled d sublevel absorbs visible light
moves to slightly higher energy d orbital**

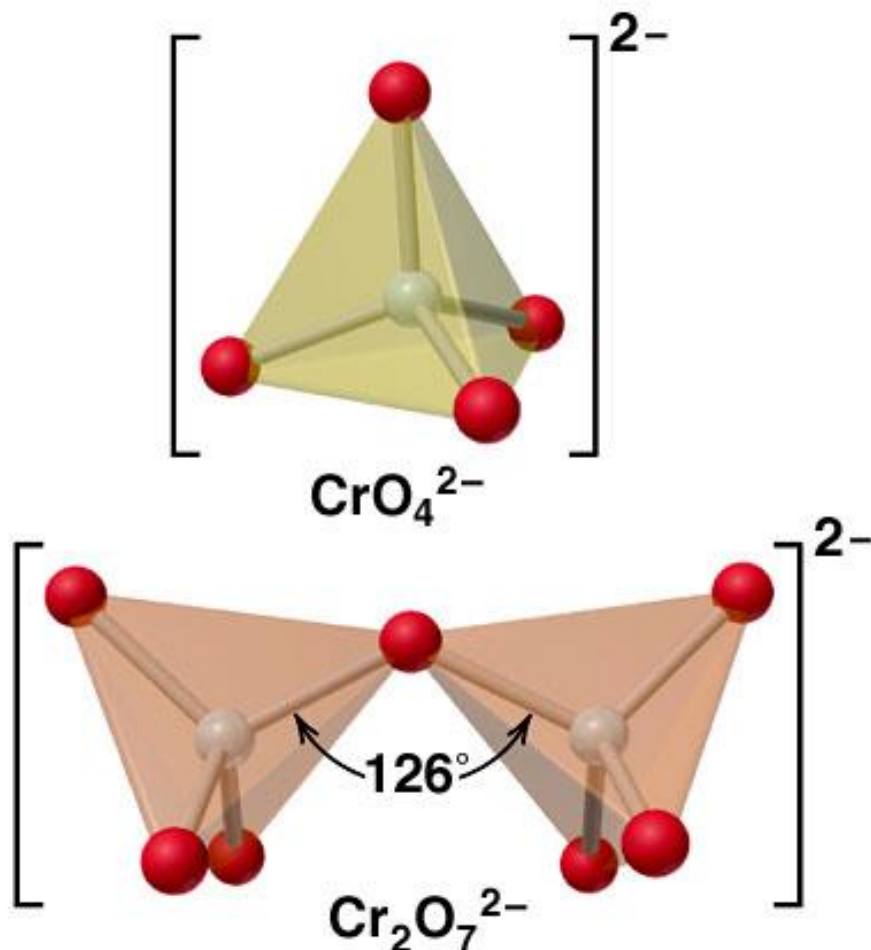


Комплекс на Хром

Од неговата оксидациона состојба зависат и својствата, структурата и бојата на неговите комплекси

artin S. Silberberg, Chemistry: The Molecular Nature of Matter and Change, 2nd Edition. Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. All rights reserved.

Структура и боја на Хроматен и БИхроматен анјон




МАНГАН

Martin S. Silberberg, *Chemistry: The Molecular Nature of Matter and Change*, 2nd Edition. Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. All rights reserved.

боја на соединенијата на манган
во зависност од неговата оксидациска состојба

Table 23.5 Some Oxidation States of Manganese



Oxidation state*	Mn(II)	Mn(III)	Mn(IV)	Mn(VI)	Mn(VII)
Example	Mn^{2+}	Mn_2O_3	MnO_2	MnO_4^{2-}	MnO_4^-
Ion configuration	d^5	d^4	d^3	d^1	d^0
Oxide acidity					

*Most common states in boldface.

ДА СЕ ПОТСЕТИМЕ НА ТЕРМИНИТЕ
ВАЛЕНТНОСТ (ОКСИДАЦИСКИ БРОЈ) и
ЕЛЕКТРОНЕГАТИВНОСТ

Електронегативност, EN:

способност за “привлекување на
електроните”

Валентност vs Електронегативност:

металите со поголема оксидациона состојба
(валентност) или

d-металите (преодни елементи)

имаат голема моќ за привлекување на
електроните од координативната врска

ШТО СЕ ТОА т.н. КОМПЛЕКСНИ ЈОНИ?

Комплексните јони се системи составени од метален јон (на некој преоден метал) што се обиколени со ДВА или ПОВЕЌЕ т.н. ЛИГАНДИ

Преоден метален јон: Lewis-ова киселина

Лиганд: Lewis-ова база



Што се ЛИГАНДИ?

ЛИГАНДИ се **НЕУТРАЛНИ МОЛЕКУЛИ** или **АНЈОНИ** што **ИМААТ СЛОБОДЕН ЕЛЕКТРОНСКИ ПАР КОЈ МОЖАТ ДА ГО ДОНИРААТ** кон даден метален катјон и да креираат **КОВАЛЕНТНА ВРСКА**.
ЛИГАНДИТЕ се Lewis-ови БАЗИ.

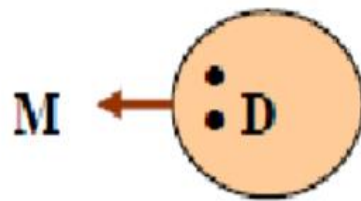
Координативна ковалентна врска: врската помеѓу метален катјон и даден лиганд, во која електроните од врската потекнуваат **САМО ОД ЛИГАНДОТ**

Постојат неколку типови на лиганди, во зависност од тоа колкав број на координативни ковалентни врски може да формираат со централниот метален катјон

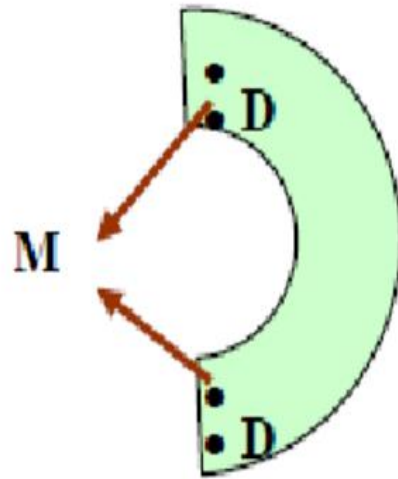
МОНОдентатни лиганди: формираат една врска со металниот катјон (зборот „дентат“, е синоним за клешта)

БИдентатни лиганди: имаат способност да формираат две врски со металниот катјон

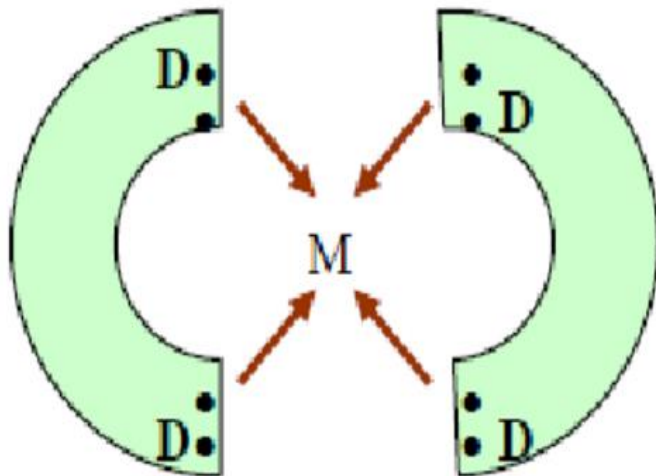
ПОЛИдентатни лиганди: имаат способност да формираат повеќе од две врски со металниот катјон



Monodentate
Ligand



Bidentate
Ligand



Polydentate
Ligand
(Formation of Chelate)

Примери за
Монодентатни

Бидентатни

и

Полидентатни лиганди

Приказ на формирање на 6 координативни ковалентни врски Помеѓу Fe^{3+} и шест ЦИЈАНИДНИ CN^- лиганди

Electron configurations and the formation of the hexacyanoferrate(III) complex ion $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$

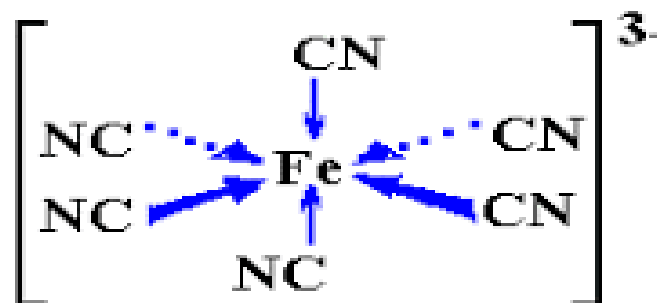
3d 4s 4p [Ar] $3d^6 4s^2$ Fe atom

3d 4s 4p [Ar] $3d^5$ Fe^{3+} isolated ion

3d 4s 4p [Ar] $3d^5$ Fe^{3+} in complex
the cyanide ligand causes electron pairing
(this is not always the case but you don't need to know the details pre-university)

represents the lone pair donation from the ligand to make the six dative covalent bonds of the complex ion and the final situation is shown below

3d 4s 4p
C C C
N N N



all images
(c) doc b

Некои лиганди што се среќаваат Во координативните комплексни соединенија

Table 23.7 Some Common Ligands in Coordination Compounds

Ligand
Type

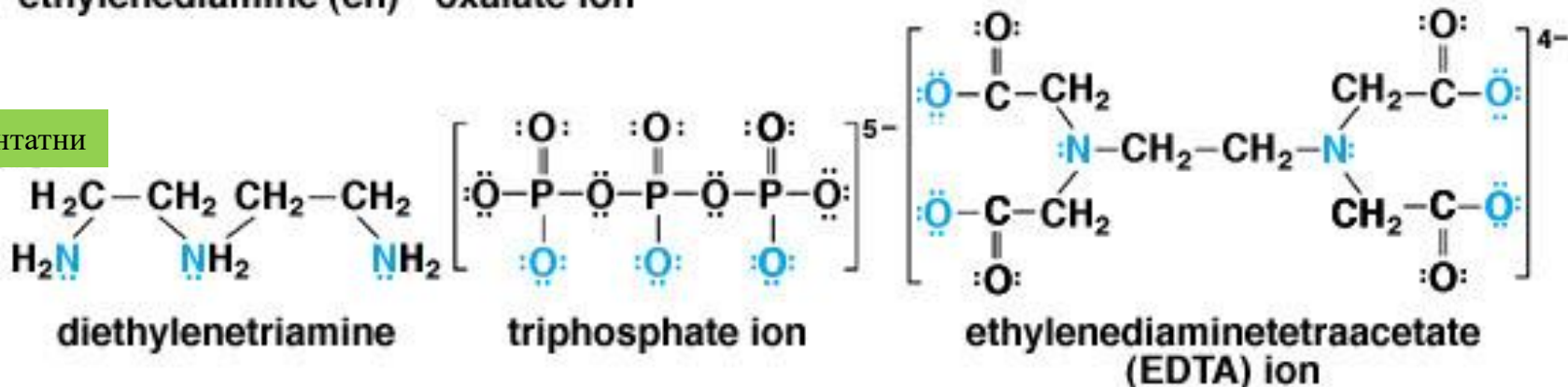
Examples

Unidentate $\text{H}_2\ddot{\text{O}}:$ water $:\ddot{\text{F}}:^-$ fluoride ion $:\text{C}\equiv\text{N:}]^-$ cyanide ion $[\ddot{\text{O}}-\text{H}]$ hydroxide ion
монодентатни $:\text{NH}_3$ ammonia $:\ddot{\text{Cl}}:^-$ chloride ion $[\ddot{\text{S}}=\text{C}=\ddot{\text{N}}:]^-$ thiocyanate ion $[\ddot{\text{O}}-\text{N}=\ddot{\text{O}}:]^-$ nitrite ion
[or] [or]

БИнодентатни

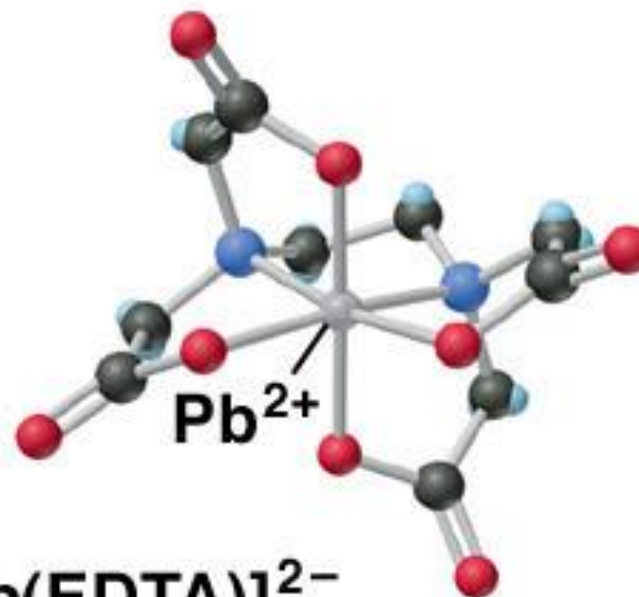
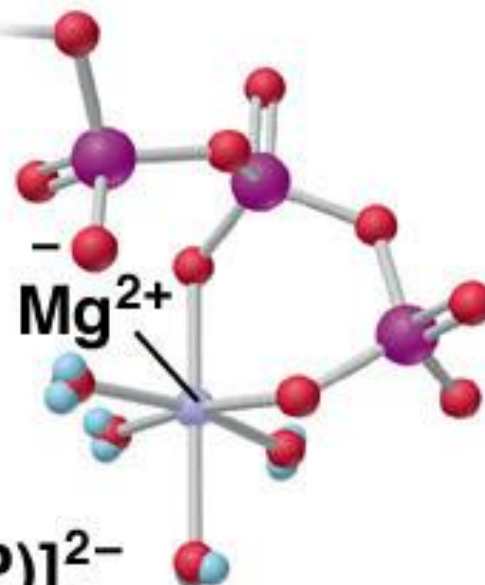
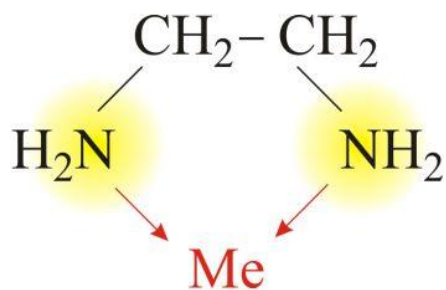


ПОЛИнодентатни



Adenosine

Лигандите го земаат
Металниот јон како КЛЕШТИ



КОМПЛЕКСНИ СОЕДИНЕНИЈА-

...се состојат од КОМПЛЕКСЕН ЈОН (во средна заграда) и јони наречени “counterions” надвор од заградата што служат за неутрализирање на полнежот на комплексониот јон во заградата

пример за едно комплексно соединение



Комплексен јон се нарекува делот:



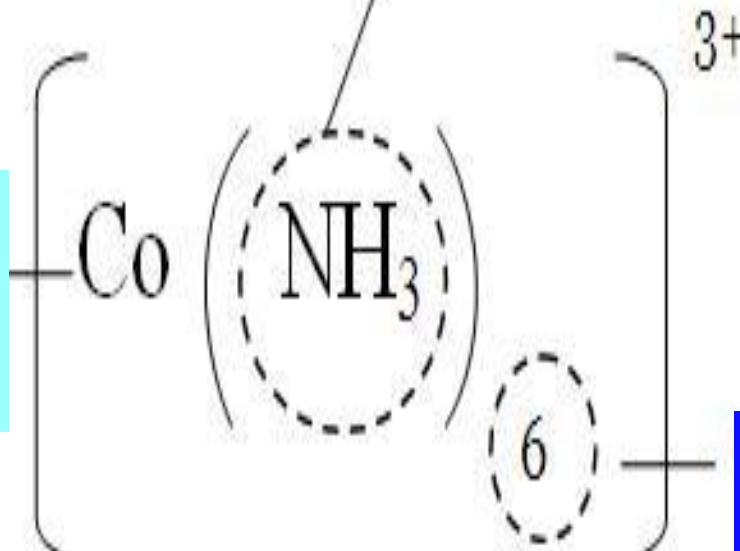
Колку е вкупен полнеж $\text{Co}^{3+} + 5 \text{NH}_3 + \text{Cl}^-$

$$\begin{aligned} \text{во средната заграда} &= 1(3+) + 5(0) + 1(1-) \\ &= 2+ \end{aligned}$$

лиганд

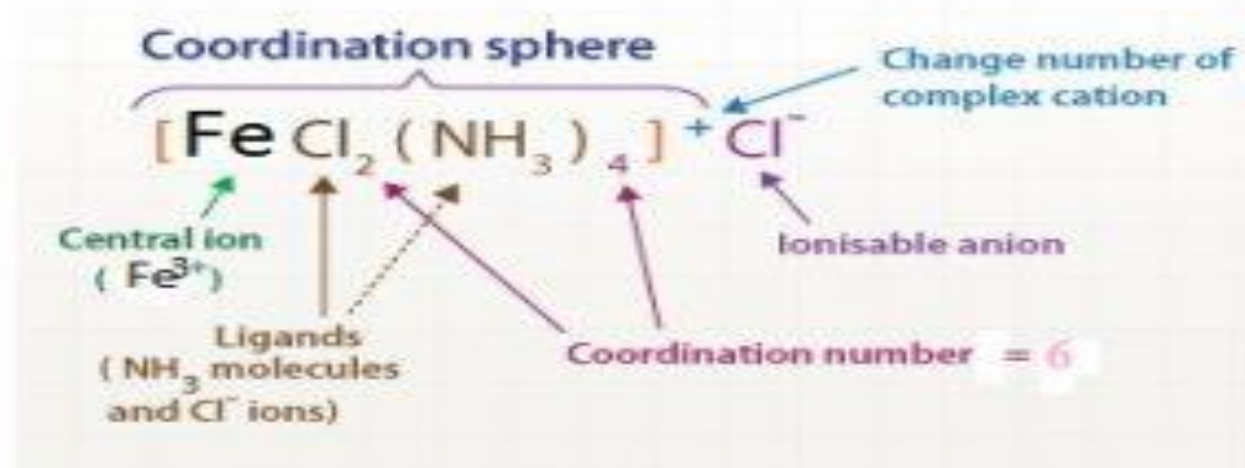
Шематски
приказ
на деловите
од еден
комплекс

Централен
Метален
катјон

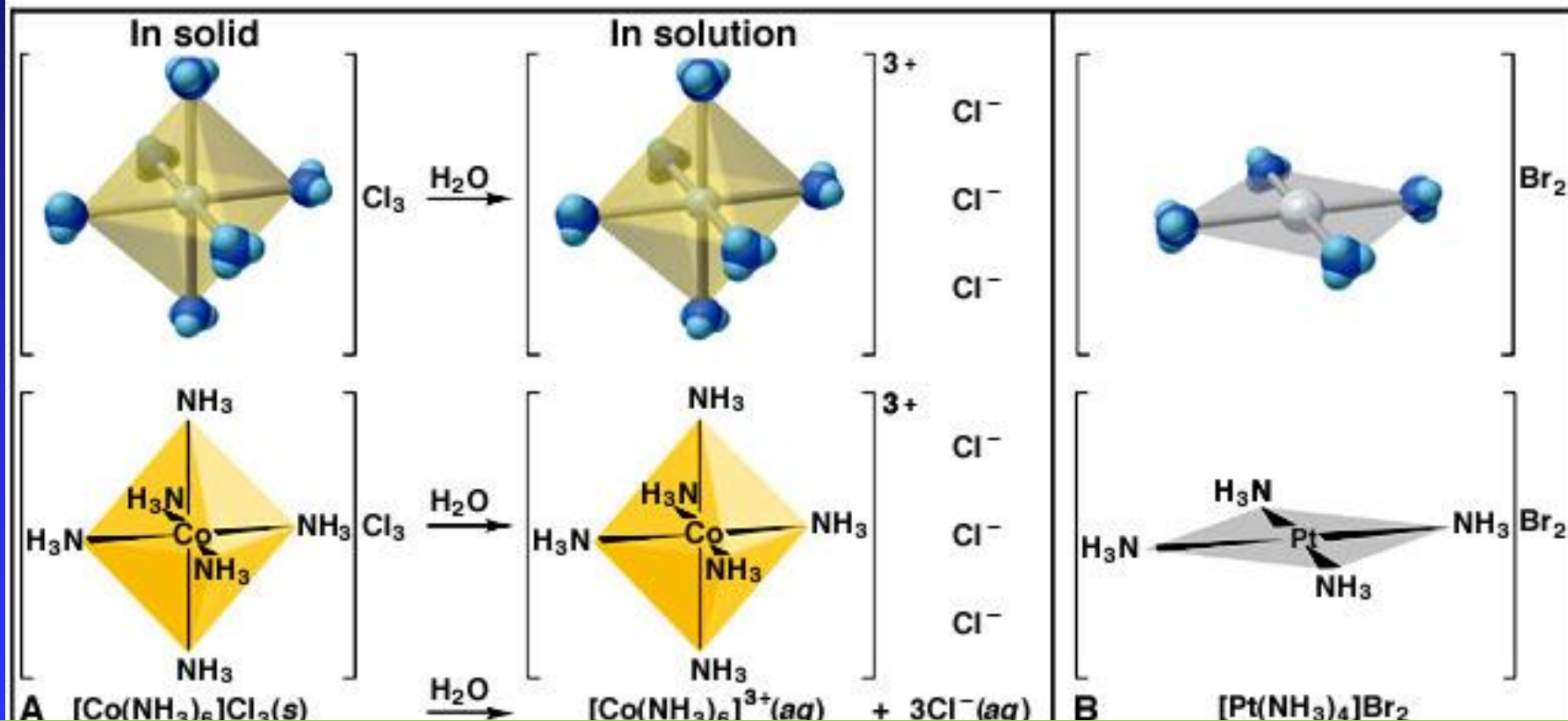


Координационен
број

Комплекс
(координациона сфера)



ВАЖНИ ФАКТИ ЗА СТАБИЛНОСТА НА КОМПЛЕКСНИТЕ СОЕДИНЕНИЈА



Структура на Комплексниот јон во цврста состојба и во
раствор НЕ СЕ МЕНУВА

Координациони броеви и структури кај комплексните јони

Table 23.6 Coordination Numbers and Shapes of Some Complex Ions

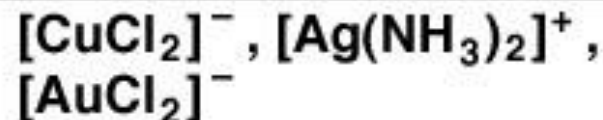
Координационен
број

форма

примери

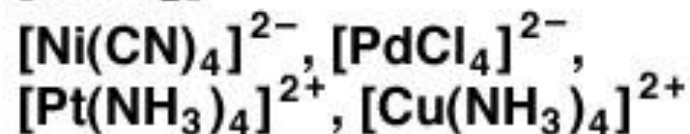
2

линеарна



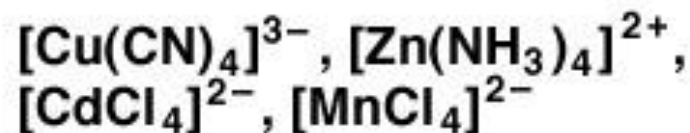
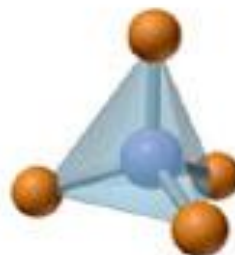
4

Рамно-планарна



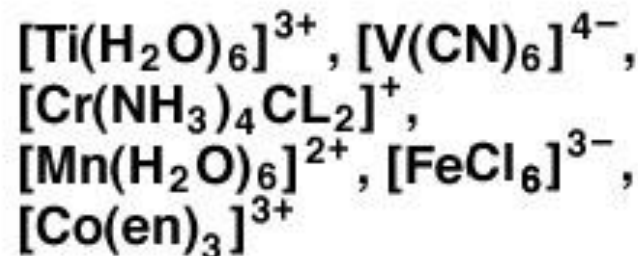
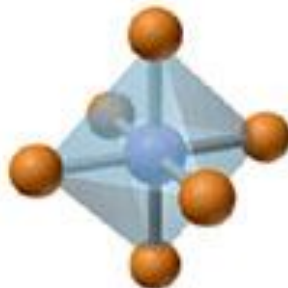
4

тетраедарска

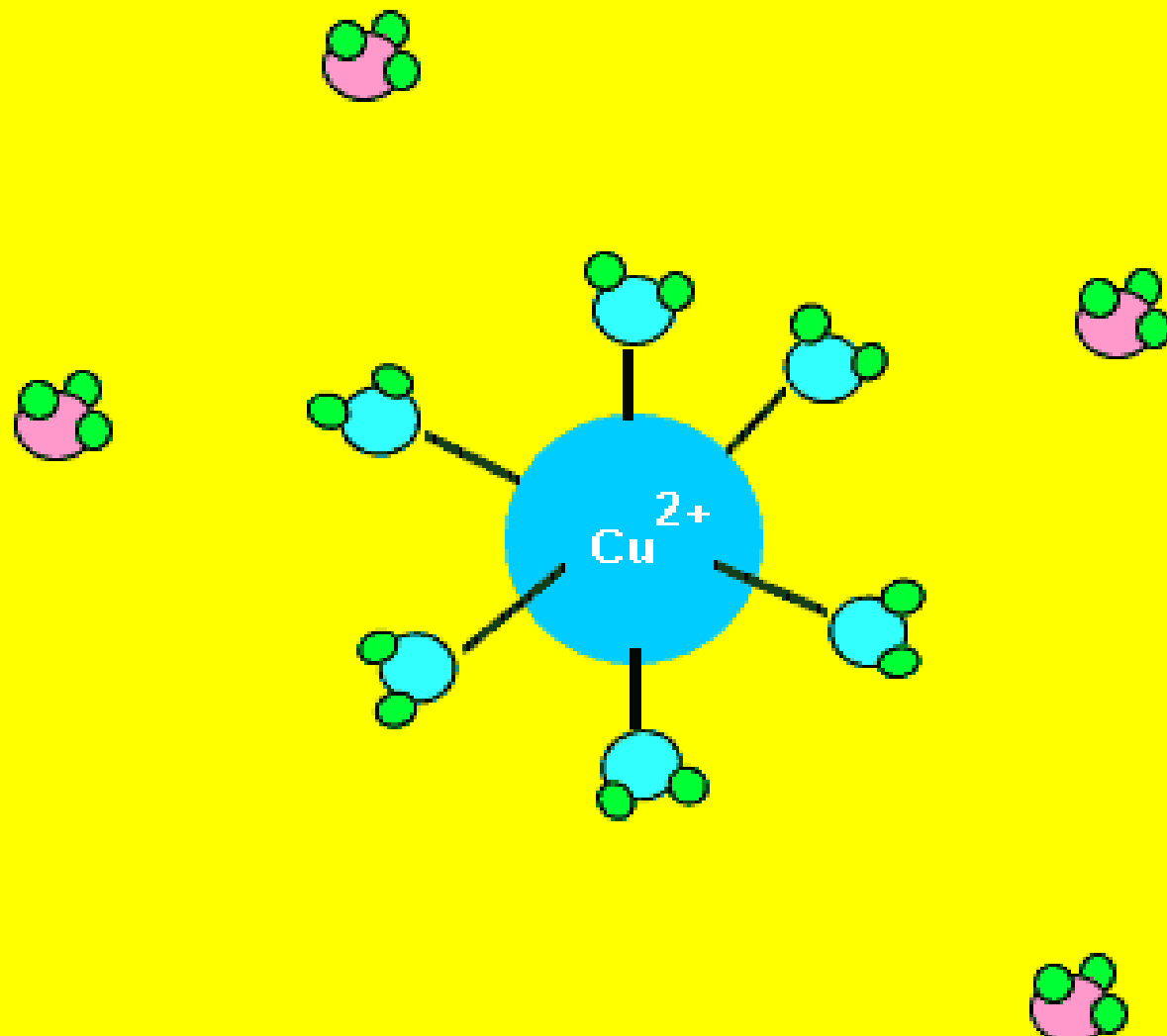


6

октаедарска



Како се формира еден „КОМПЛЕКС“, при Растворање на метален катјон и на лиганд во вода?



Кога метален Катјон, пр Ca^{2+} се раствори во Вода, тој знаеме е ХИДРАТИРАН т.е. Обиколен со молекули вода. Но, кога и лиганд ќе се раствори со кој Ca^{2+} јоните Градат постабилен Комплекс, тогаш доаѓа до замена на дел (или сите) молекули на вода што го обиколуваат Ca^{2+} јоните со молекули на лигандот

ТИПОВИ НА КОМПЛЕКСИ

---запамти---КОМПЛЕКС Е ТОА ШТО Е ВО
СРЕДНА ЗАГРАДА []

$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6] (\text{NO}_3)_2$ КАТЈОНСКИ КОМПЛЕКС

$\text{K}_3 [\text{Co}(\text{Cl})_6]$ АНЈОНСКИ КОМПЛЕКС

Формули и Номенклатура на комплексни соединенија

---ЗАПАМТИ-„КОМПЛЕКС,, е тоа што
е во СРЕДНА ЗАГРАДА!

1. **АНЈОНСКИ КОМПЛЕКСИ**-се оние комплекси кај кои ВКУПНИОТ ПОЛНЕЖ НА КОМПЛЕКСОТ (во средната заграда) е **НЕГАТИВЕН**
2. ВКУПНИОТ ПОЛНЕЖ НА ЦЕЛОТО СОЕДИНЕНИЕ ТРЕБА ДА БИДЕ „НУЛА,,. Балансирање на полнежот на анјонските комплекси се врши со соодветен број на **КАТЈОНИ** што се пишуваат ПРЕД КОМПЛЕКСОТ (т.е. Пред средната заграда)
3. При читање на овие комплекси---**Прво се чита катјонот пред средната заграда**, а **потоа лигандите** од десно кон лево, и на крај **централниот матален јон**



ИМЕНУВАЊЕ (IUPAC) правила за именување
на т.н. **АНЈОНСКИ ЛИГАНДИ** (т.е. Лигандите што се
со негативен полнеж и се киселински остатоци од
киселините):

- наставка “**о**” доколку се работи за лиганд што завршува на “ид”
(е.г. хлор**ИД** → хлор**о**; цијанид → цијано**о**
хидроксид → хидрокс**о**)
- Ако анјонот е од „кислородна киселина и завршува на „ат,, или „ит,, тогаш кон таа наставка, на крај се додава наставка „**о**“
(е.г. нитр**ИТ** → нитр**ИТО**)
- сулф**АТ** → сулф**АТО**; фосф**АТ** → фосф**АТО**

КАКО СЕ ИМЕНУВААТ ЛИГАНДИТЕ КПРИ ЧИТАЊЕ НА КОМПЛЕКСНИТЕ СОЕДИНЕНИЈА

Table 23.8 Names of Some

Именување на НЕУТРАЛНИ ЛИГАНДИ

Name	Formula
A. Neutral	
Aqua	H_2O
Ammine	NH_3
Carbonyl	CO
Nitrosyl	NO

Именување на БЕЗКИСЛОРОДНИ АНЈОНСКИ ЛИГАНДИ

Fluoro	F^-
Chloro	Cl^-
Bromo	Br^-
Iodo	I^-
Hydroxo	OH^-
Cyano	CN^-

**Именување на некои АНЈОНСКИ ЛИГАНДИ
(што ПОТЕКНУВААТ ОД КИСЛОРОДНИ КИСЕЛИНИ)
во комплексните соединенија**

CO_3^{2-}	карбонат	→	карбонАТО
PO_4^{3-}	фосфат	→	фосфАТО
SO_4^{2-}	сулфат	→	сулфАТО
NO_3^-	нитрат	→	нитрАТО
SO_3^{2-}	сулфит	→	сулфИТО
ClO_3^-	хлорат	→	хлорАТО
ClO_4^-	перхлорат	→	перхлорАТО

Номенклатура (IUPAC)

Именување на комплекси:

При читање на комплексот т.е.

На тоа што е во средна заграда

Најпрво по алфабетски ред

заедно со префиксите на грчки, се читаат лигандите

- Грчки префикси за еден, два, три, четири, пет, шест...се
mono, di, tri, tetra, penta, hexa,
etc.

TABLE 26.9 Names for common ligands

Ligand*	Name as ligand
<i>Anions:</i>	
F ⁻	fluoro
Cl ⁻	chloro
Br ⁻	bromo
I ⁻	iodo
<u>C</u> N ⁻	cyano
<u>O</u> H ⁻	hydroxo
<u>N</u> O ₂ ⁻	nitro
<u>O</u> NO ⁻	nitrito
<u>S</u> CN ⁻	thiocyanato
<u>N</u> CS ⁻	isothiocyanato
<u>O</u> CO ₂ ²⁻	carbonato
O ²⁻	oxo
<i>Neutral ligands:</i>	
<u>N</u> H ₃	ammine
H ₂ <u>O</u>	aqua
<u>C</u> O	carbonyl
<u>N</u> O	nitrosyl

*For ligands with two or more different atoms, the underlined atom is the one bonded to the metal.

ИМЕНУВАЊЕ НА МЕТАЛНИТЕ ЈОНИ (т.е. на ЦЕНТРАЛНИОТ МЕТАЛЕН КАТЈОН) ВО Т.Н. АНЈОНСКИ КОМПЛЕКСИ

Metal

Како се именува тој метал во
анјонскиот комплекс

Железо

Ferrate

Бакар

Cuprate

Олово

Plumbate

Сребро

Argentate

Злато

Aurate

Калај

Stannate

ИМЕНУВАЊЕ НА ЦЕНТРАЛНИОТ МЕТАЛЕН ЈОН кај АНЈОНСКИТЕ КОМПЛЕКСИ:

скандиум	=	скандат
титаниум	=	титанат
ванадиум	=	ванадат
Хром	=	хромат
Манган	=	манганат
Железо	=	ФЕРАТ
Кобалт	=	кобалтат
Никел	=	никелат
Бакар	=	КУПРАТ
Цинк	=	цинкат

ПРАВИЛА ЗА ИМЕНУВАЊЕ НА АНЈОНСКИТЕ КОМПЛЕКСИ

1. Прво се именува катјонот **ПРЕД**
СРЕДНАТА ЗАГРАДА (без да се кажува
колку е неговиот стехиометриски индекс)
2. Потоа се именуваат **ПО АЛФАБЕТСКИ РЕД**
(а може и од десно кон лево) **ЛИГАНДИТЕ**
што се во средната заграда, заедно со
нивните префикси
3. **НА КРАЈ** се именува
ЦЕНТРАЛНИОТ МЕТАЛЕН КАТЈОН во
СРЕДНАТА ЗАГРАДА и се именува и
НЕГОВАТА ОКСИДАЦИСКА СОСТОЈБА

ИМЕНУВАЊЕ НА НЕКОИ АНЈОНСКИ КОМПЛЕКСИ
(значи тоа што е во средна заграда [] т.е. Комплексот
ИМА ВКУПЕН НЕГАТИВЕН ПОЛНЕЖ „-,„)

1. Во прв чекор определуваме КОЛКАВ е вкупниот полнеж на Комплексот т.е. Делот што стои во СРЕДНА ЗАГРАДА [], знаејќи дека целото соединение мора да има полнеж НУЛА „0,,
2. Првиот чекор ни помага да го ОПРЕДЕЛИМЕ ОКСИДАЦИСКИОТ БРОЈ на металниот јон од [] комплексот
3. Во третиот чекор почнуваме со именување како на примерите



АЈДЕ ДА ГИ ПРОЧИТАМЕ И СЛЕДНИТЕ КОМПЛЕКСНИ
СОЕДИНЕНИЈА (ова се т.н. АНЈОНСКИ КОМПЛЕКСИ)



Правила за ИМЕНУВАЊЕ НА КАТЈОНСКИТЕ КОМПЛЕКСИ

$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6] (\text{NO}_3)_2$ КАТЈОНСКИ КОМПЛЕКС

1. Прво се определува **КОЛКУ** е полнежот на катјонскиот комплекс (во средната [] заграда) и се определува **ОКСИДАЦИСКИОТ БРОЈ** на **МЕТАЛНИОТ ЦЕНТРАЛЕН ЈОН** од комплексот во средна заграда [].
2. Потоа се именуваат **ЛИГАНДИТЕ ВО СРЕДНАТА ЗАГРАДА** со нивните префикси на грчки
3. Во трет чекор се именува како предпоследен и **ЦЕНТРАЛНИОТ МЕТАЛЕН ЈОН** (СПОРЕД НАТИВНОТО ИМЕ—Бакар, Злато, Железо...) се кажува неговата оксидациона состојба....и
4. **НА КРАЈ** се именува **АНЈОНОТ** што е надвор од средната заграда **БЕЗ** да се потенцира **НЕГОВИОТ СТЕХИОМЕТРСКИ ИНДЕКС**

Именувај ги следниве соединенија



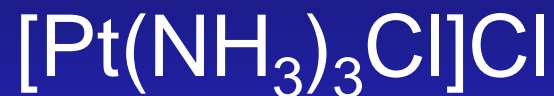
Вежбај:

$[\text{Pt}(\text{Cl}_2)(\text{NH}_3)_2]$ ---ова е т.н. НЕУТРАЛЕН
КОМПЛЕКС...кај НЕУТРАЛНИТЕ
КОМПЛЕКСИ, читањето (номенклатурата) е
идентично како кај катјонските комплекси

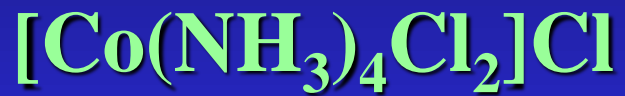
Прочитај ги и овие комплекси



Уште примери за вежбање:



Вежбај...



Напиши ги формулите на
Следниве комплексни соединенија

Хексааква монофлуоро никел (II) хлорид

Диаква-тетрабром-осмиум II сулфат

Калиум дифосфато-триамино-кобалтат III

Натриум хексааква-тетранитро-ферат II

РАМНОТЕЖИ КАЈ КОМПЛЕКСНИТЕ СОЕДИНЕНИЈА

.....општ случај....слично како кај K_{sp}

За рамнотежна реакција на формирање на комплекс ML_n помеѓу метален јон M и лиганд L



Константата на рамнотежа на формирање на овој комплекс е

$$K = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n}$$

K е константа на формирање што е пропорционална со СТАБИЛНОСТА на комплексот

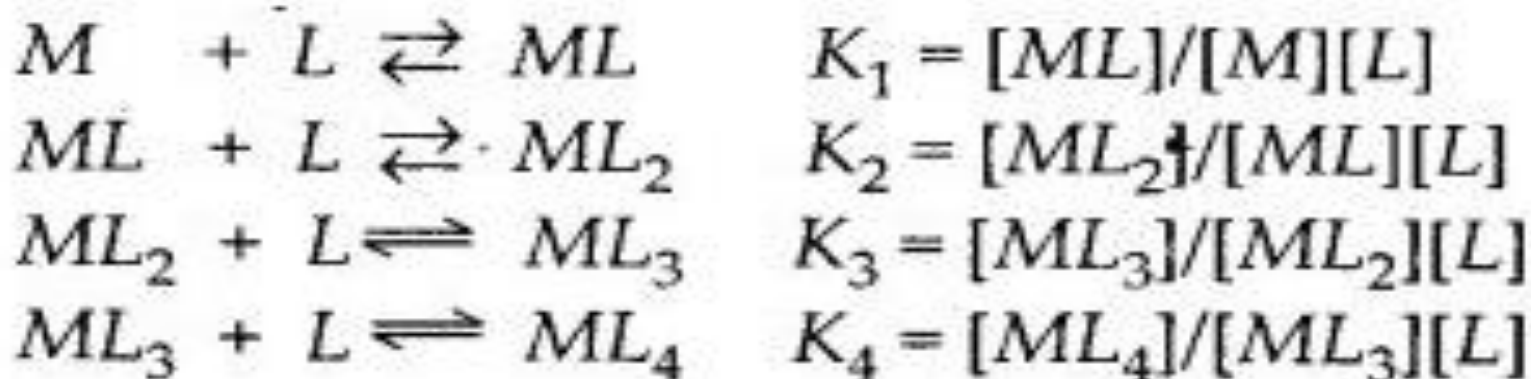
Инверзна вредност од K е K' дефинирана како

$$K' = \frac{1}{K}$$

K' е константа на ДИСОЦИЈАЦИЈА или
Константа на НЕСТАБИЛНОСТ на комплексот

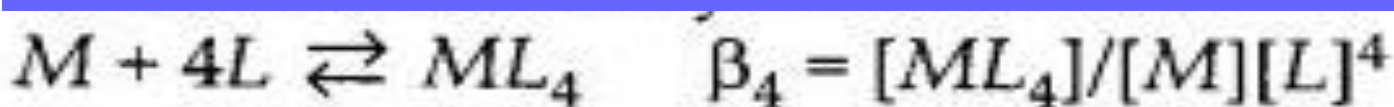
РАМНОТЕЖИ КАЈ КОМПЛЕКСНИТЕ СОЕДИНЕНИЈА

.....ситуација на постепено формирање комплекси.....



$K_1, K_2, K_3...$ се последователни константи на формирање на соодветните комплекси...

А може за горните последователни Комплексни соединенија да дефинираме и т.н КУМУЛАТИВНА константа на комплекс како



$K_1, K_2, K_3, K_4...$ и кумулативната константа β_4 се меѓусебно поврзани преку релација

$$\beta_4 = K_1 \times K_2 \times K_3 \times K_4 \quad \text{Или, генерално....}$$

$$\beta_n = K_1 \times K_2 \times K_3 \times K_4 \dots K_n$$

Влијание на
оксидациската
состојба на
централниот јон
врз бојата на
комплексите

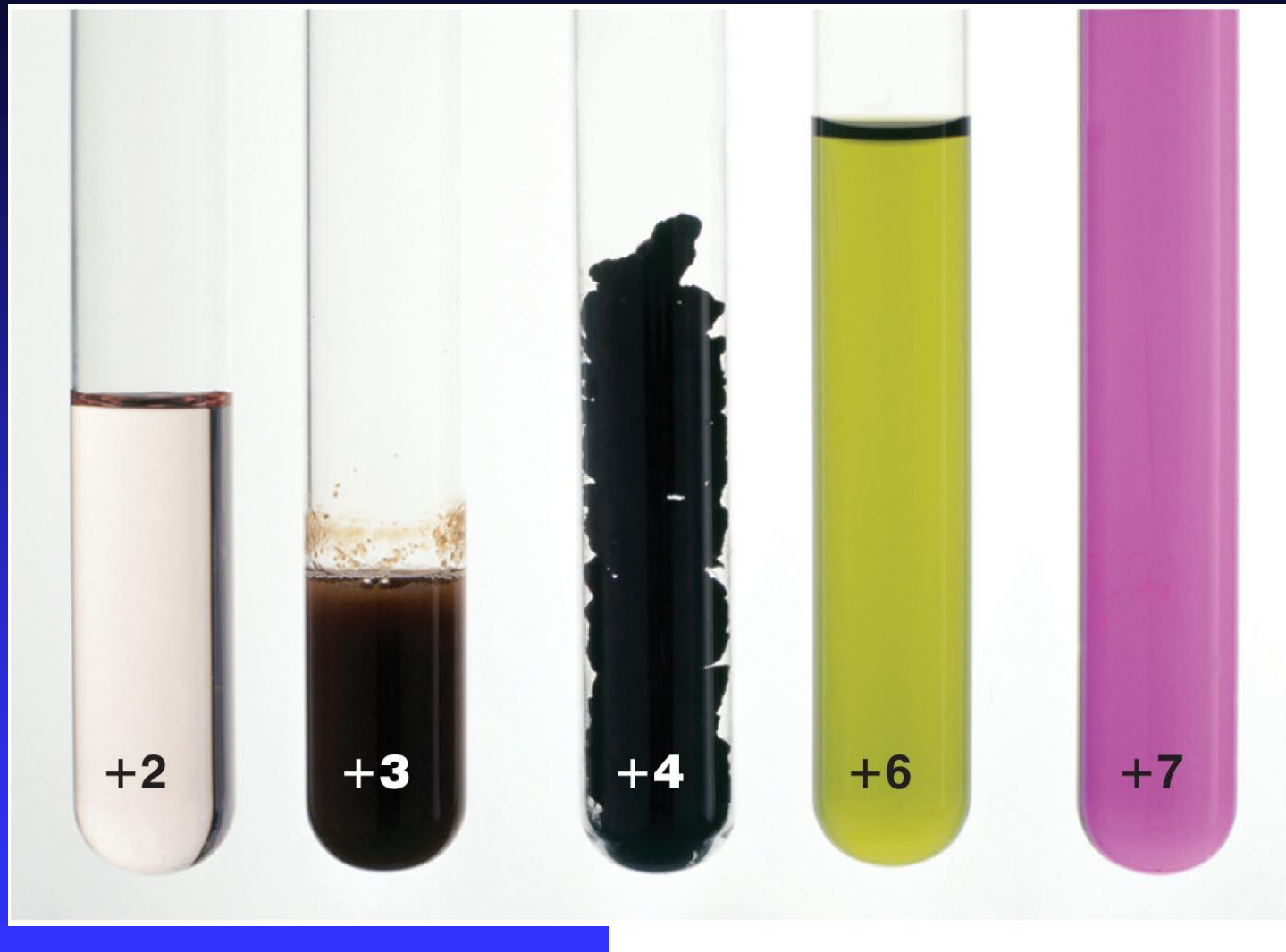


A



B

Соединенија на Mn од +2 до +7 оксидациски состојби

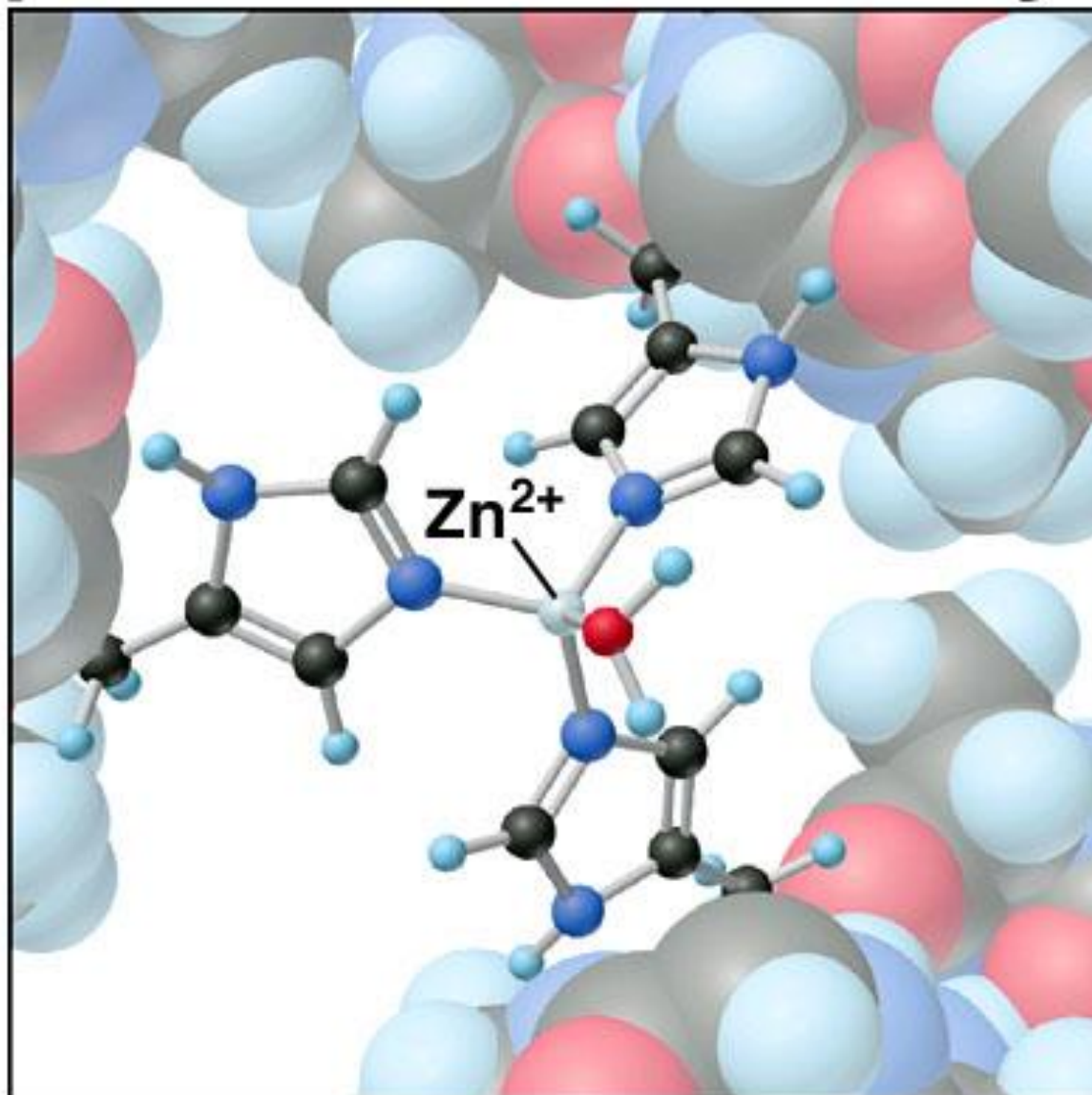


Важни КОМПЛЕКСИ НА НЕКОИ МЕТАЛНИ ЈОНИ на ПРЕОДНИТЕ МЕТАЛИ во човечкиот организам

Table 23.A So
in

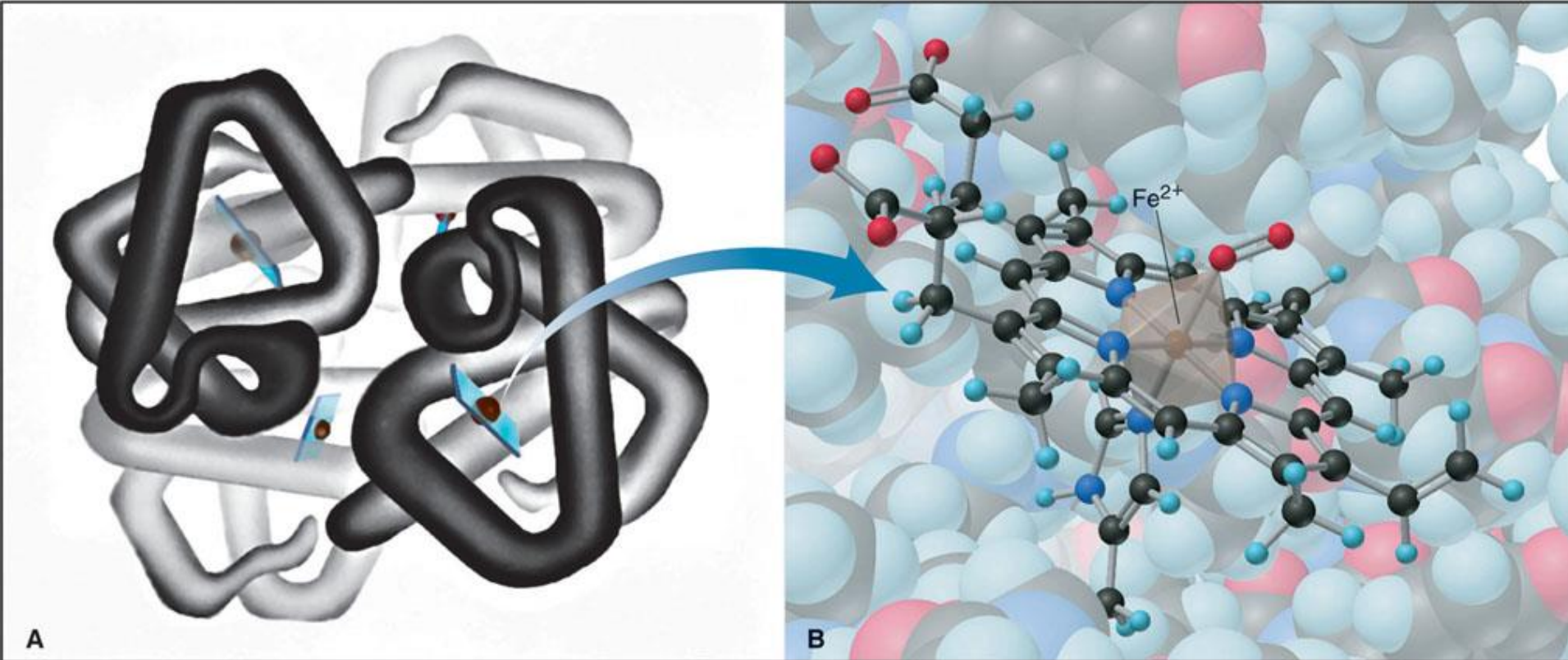
Element	Biomolecule Containing Element	Function of Biomolecule
Vanadium	Protein (?)	Redox couple in fat metabolism (?)
Chromium	Glucose tolerance factor	Glucose utilization
Manganese	Isocitrate dehydrogenase	Cell respiration
Iron	Hemoglobin and myoglobin Cytochrome <i>c</i> Catalase	Oxygen transport Cell respiration; ATP formation Decomposition of H_2O_2
Cobalt	Cobalamin (vitamin B_{12})	Development of red blood cells
Copper	Ceruloplasmin Cytochrome oxidase	Hemoglobin synthesis Cell respiration; ATP formation
Zinc	Carbonic anhydrase Carboxypeptidase A Alcohol dehydrogenase	Elimination of CO_2 Protein digestion Metabolism of ethanol

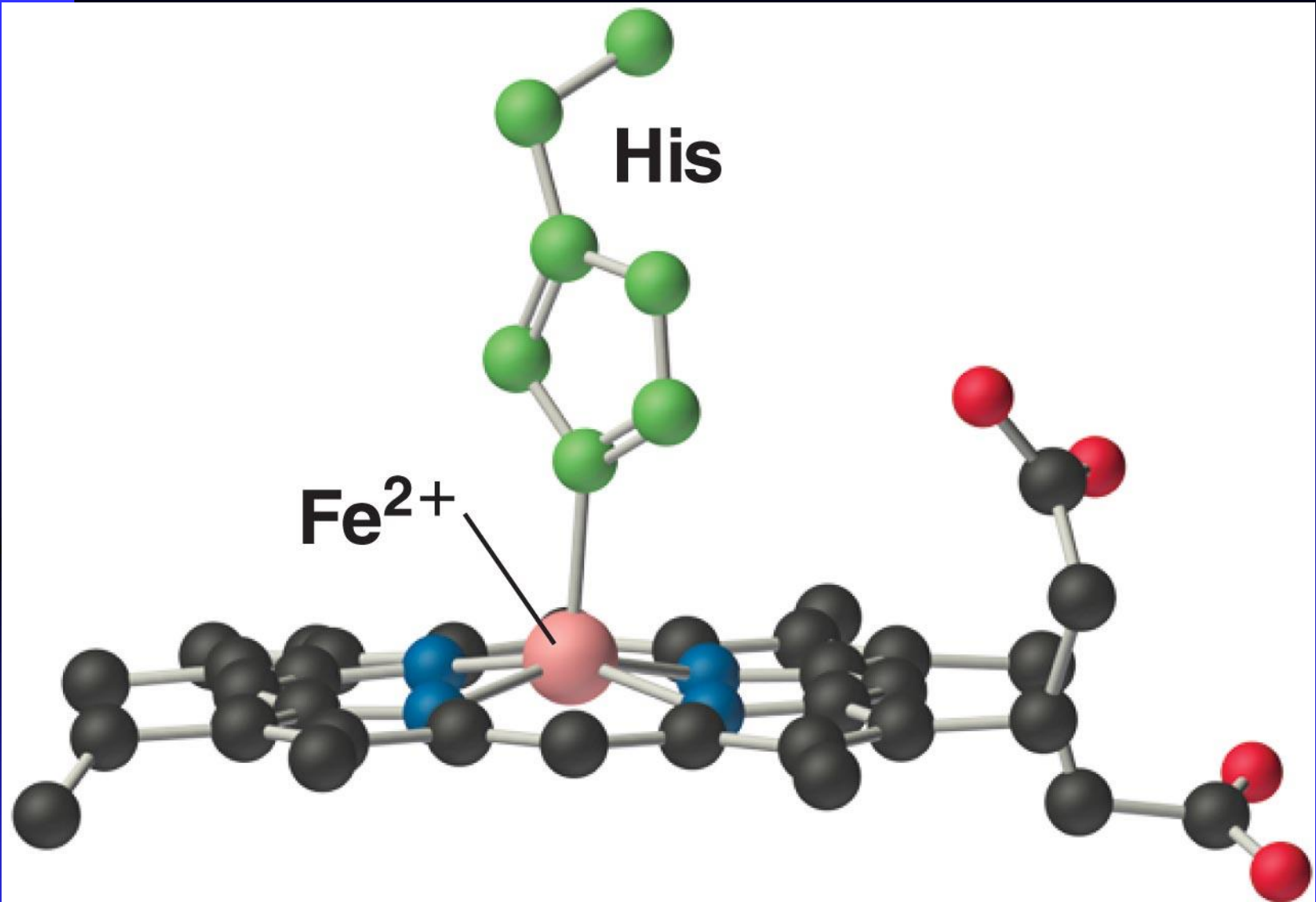
Tetrahedral Zn^{2+} Complex in Carbonic Anhydrase



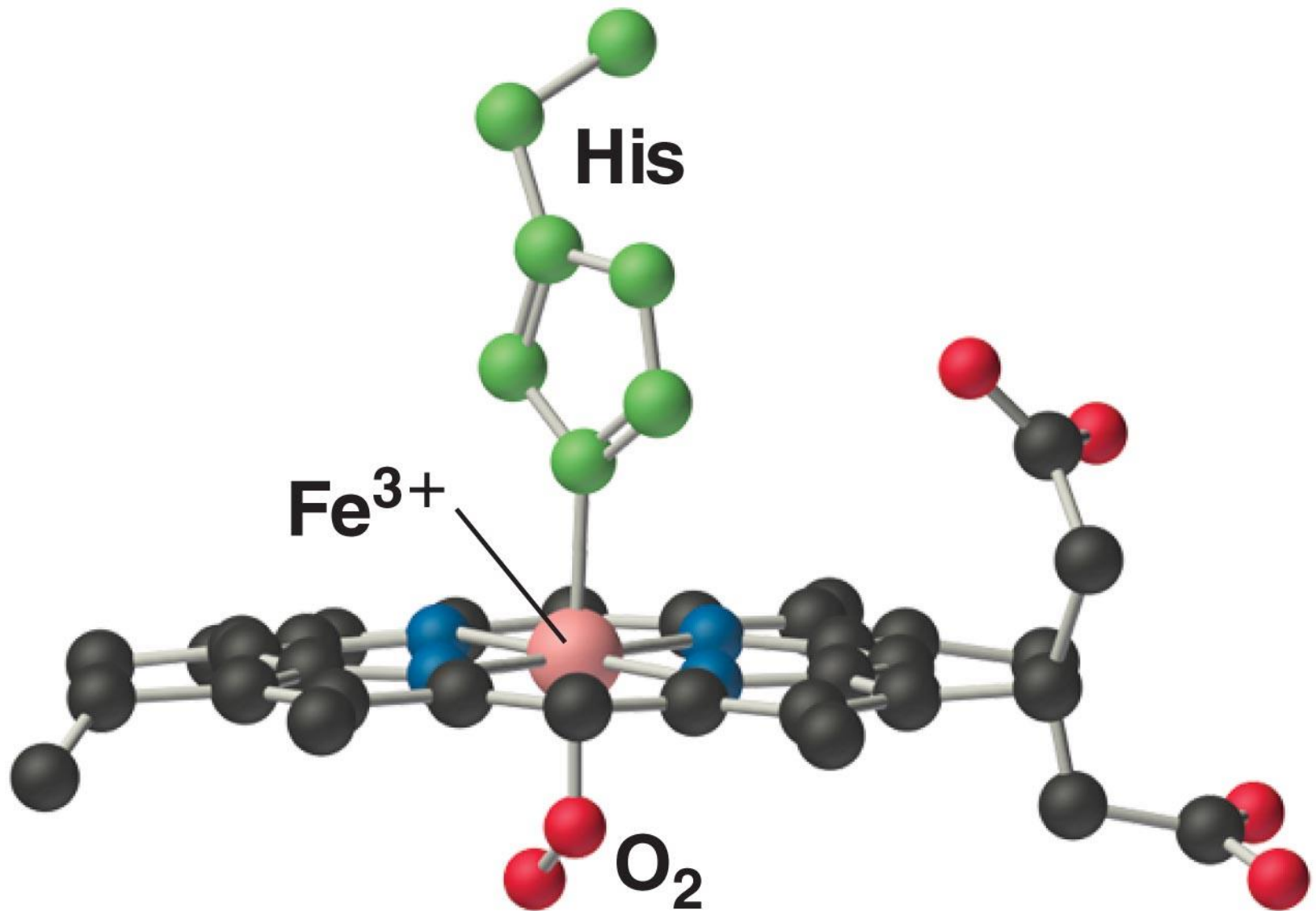
Hemoglobin & Oxyhemoglobin

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

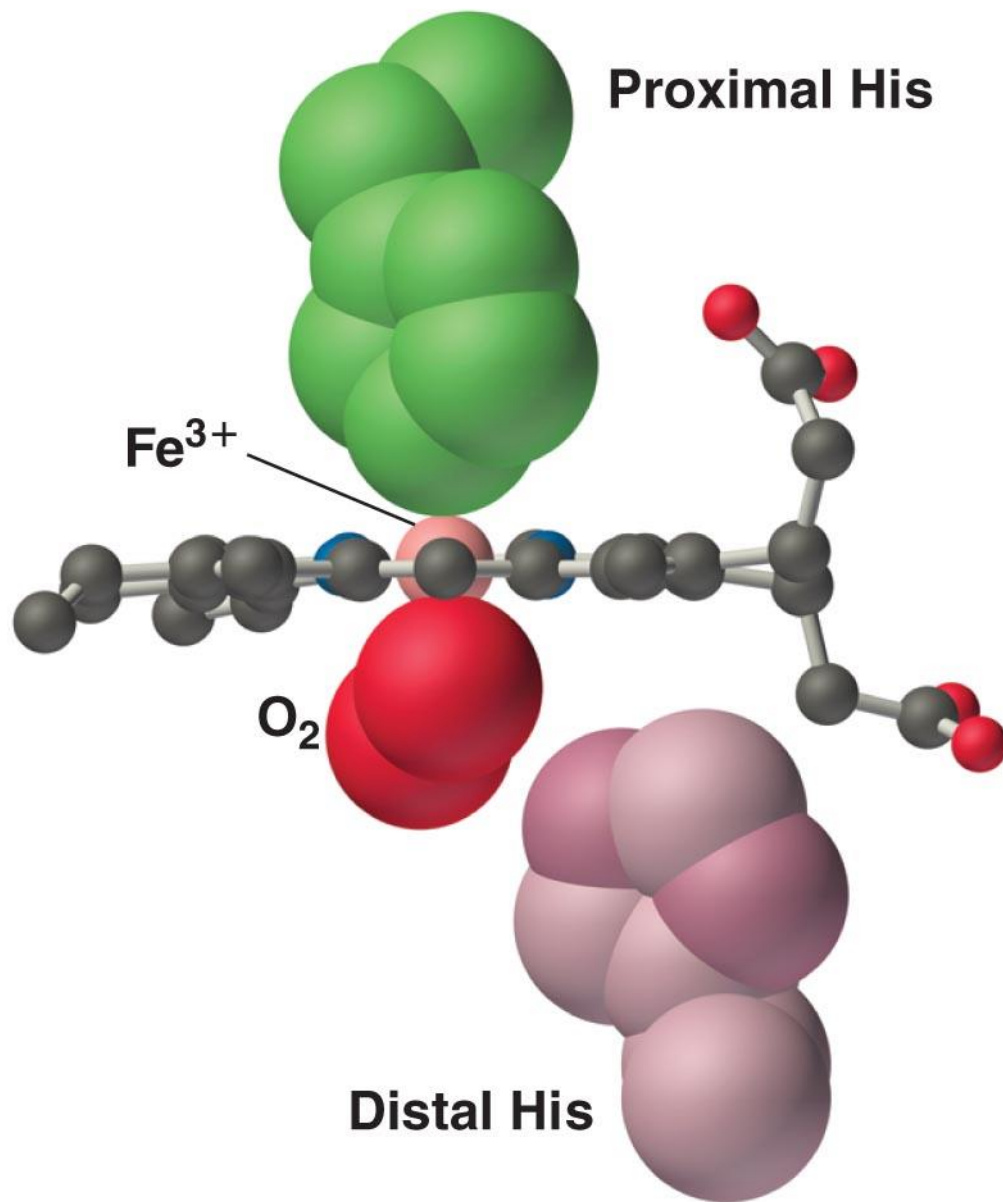




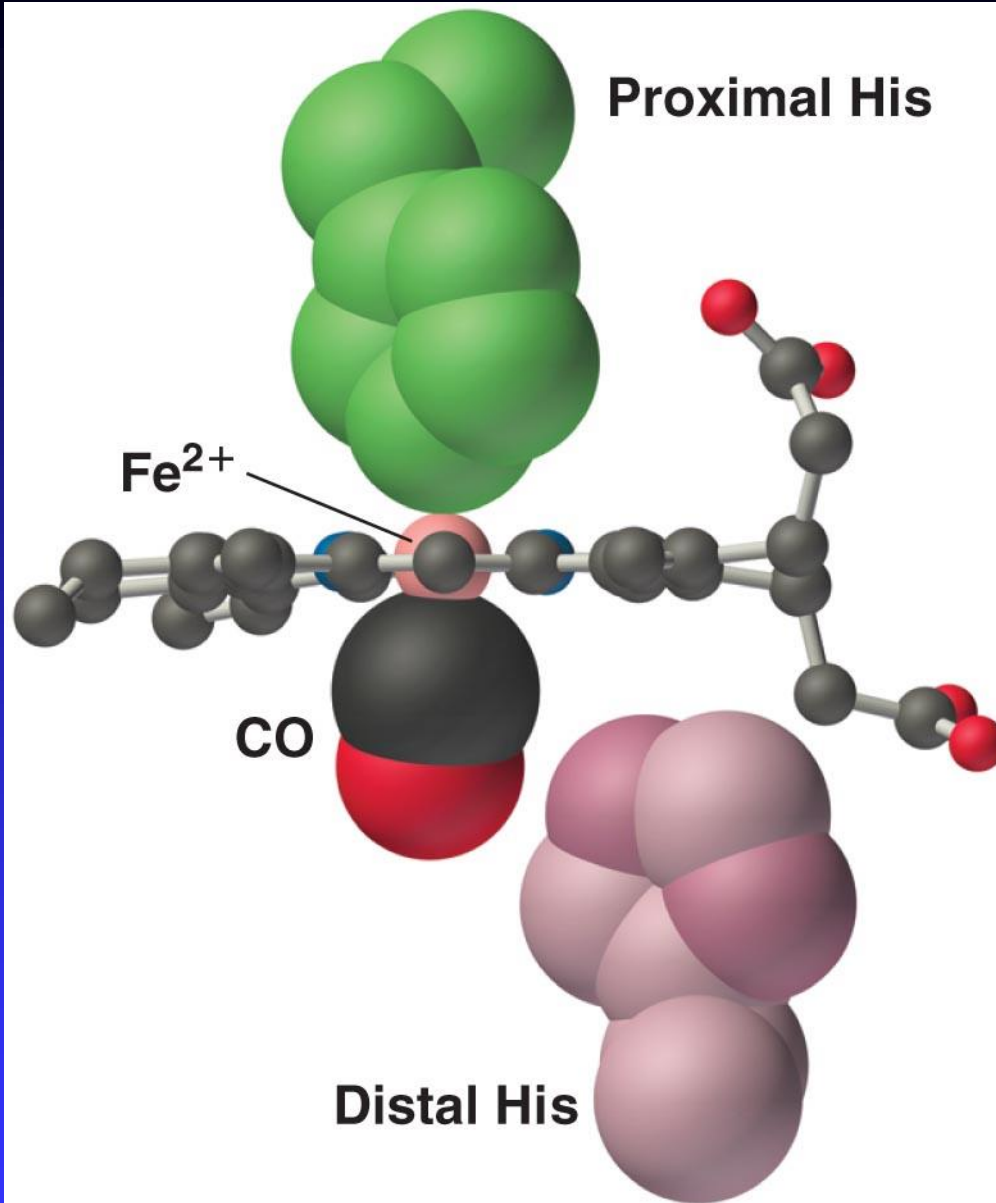
(a) Deoxymyoglobin



(b) Oxyhemoglobin



(a) Oxyhemoglobin



(b) Carbonmonoxymyoglobin

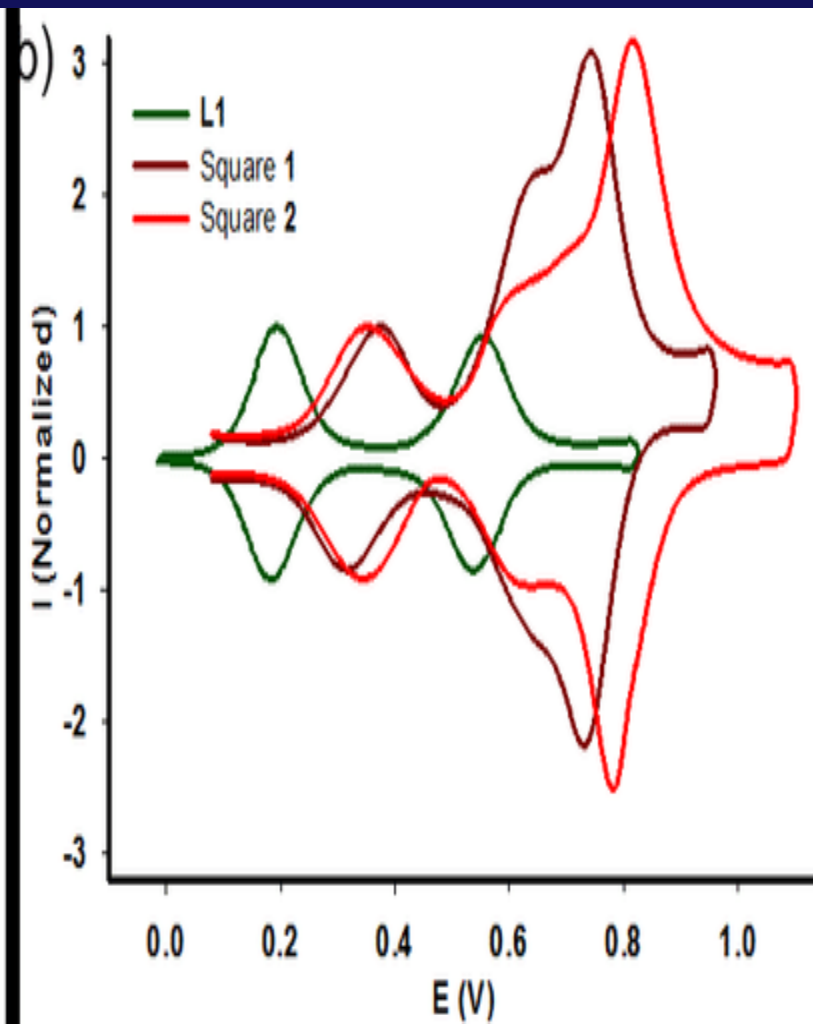
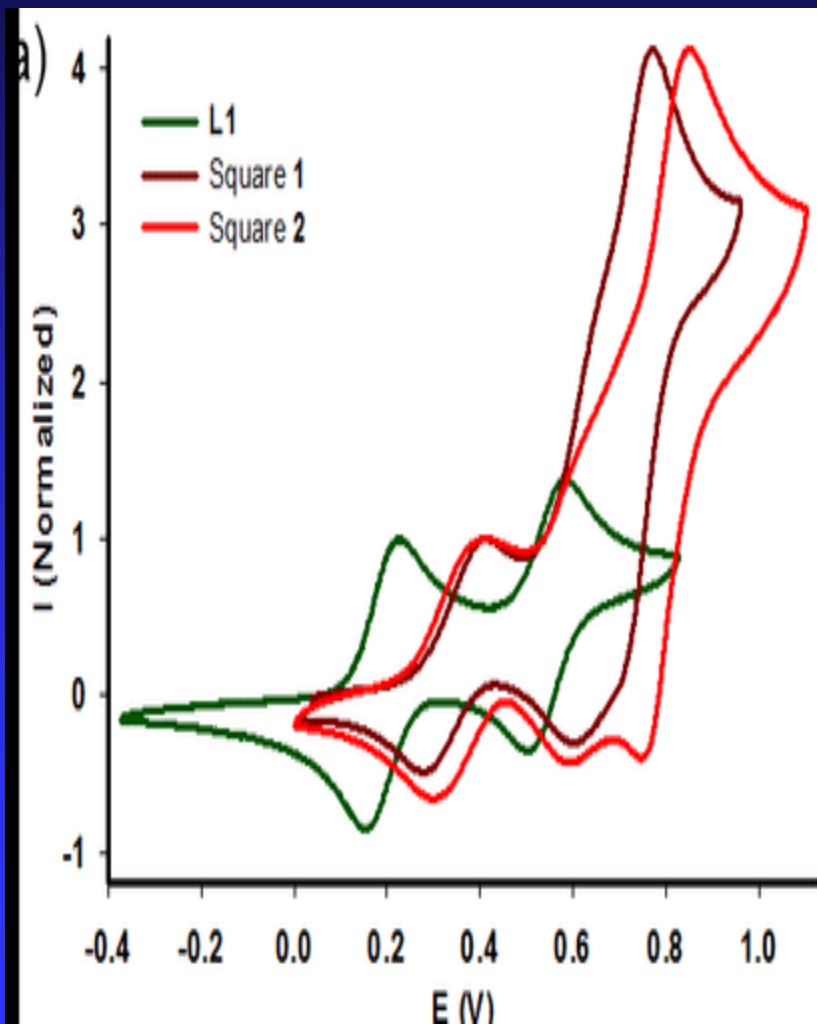
КОМПЛЕКСИ се и...драги камења
Рубин и Емералд содржат

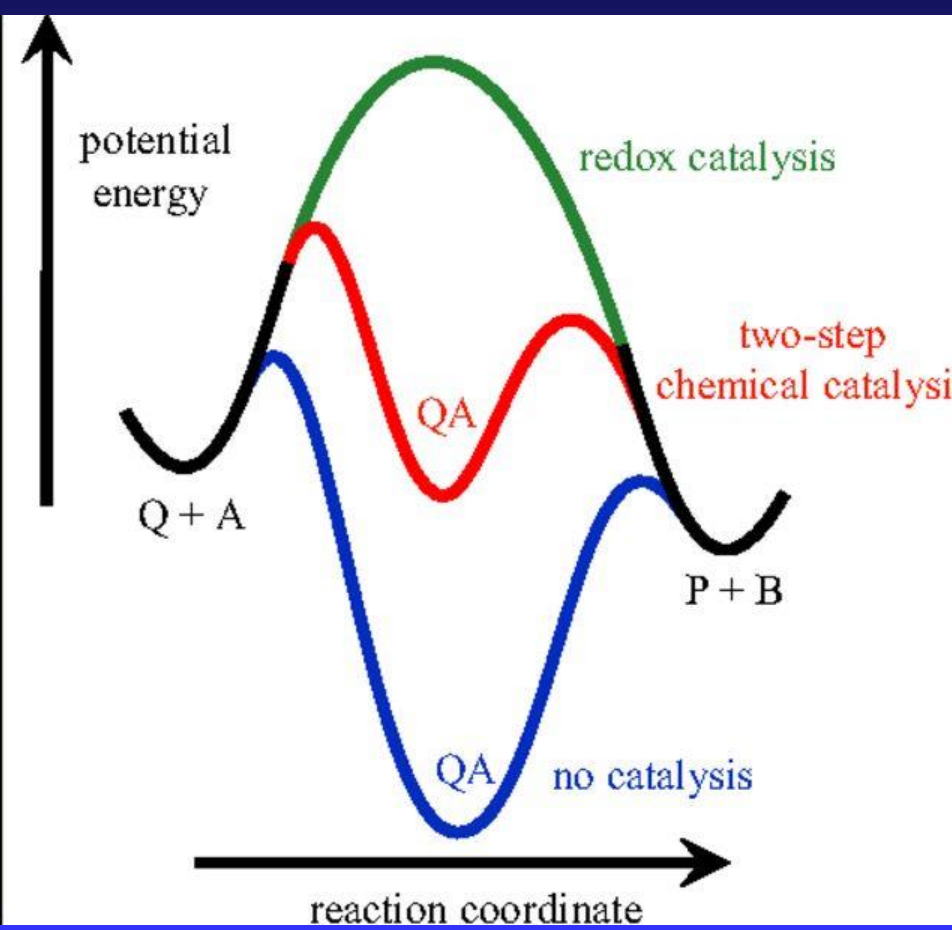
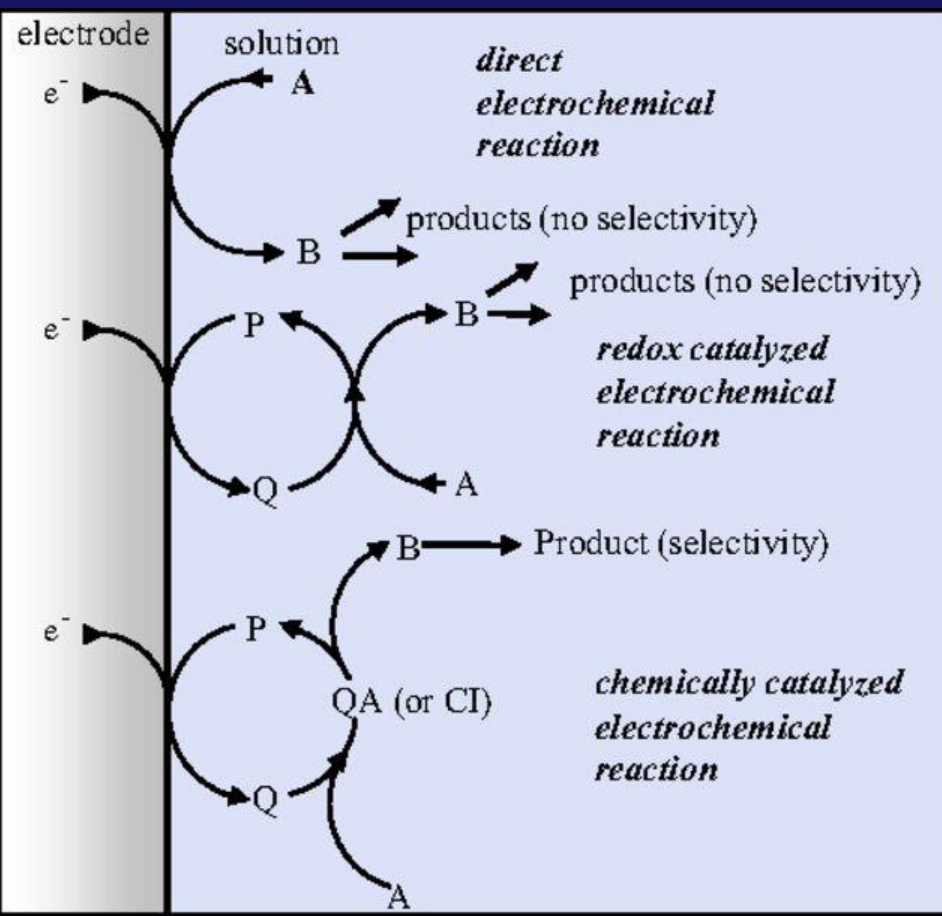
Cr³⁺ траги

во octahedral-на 6-oxide структура...

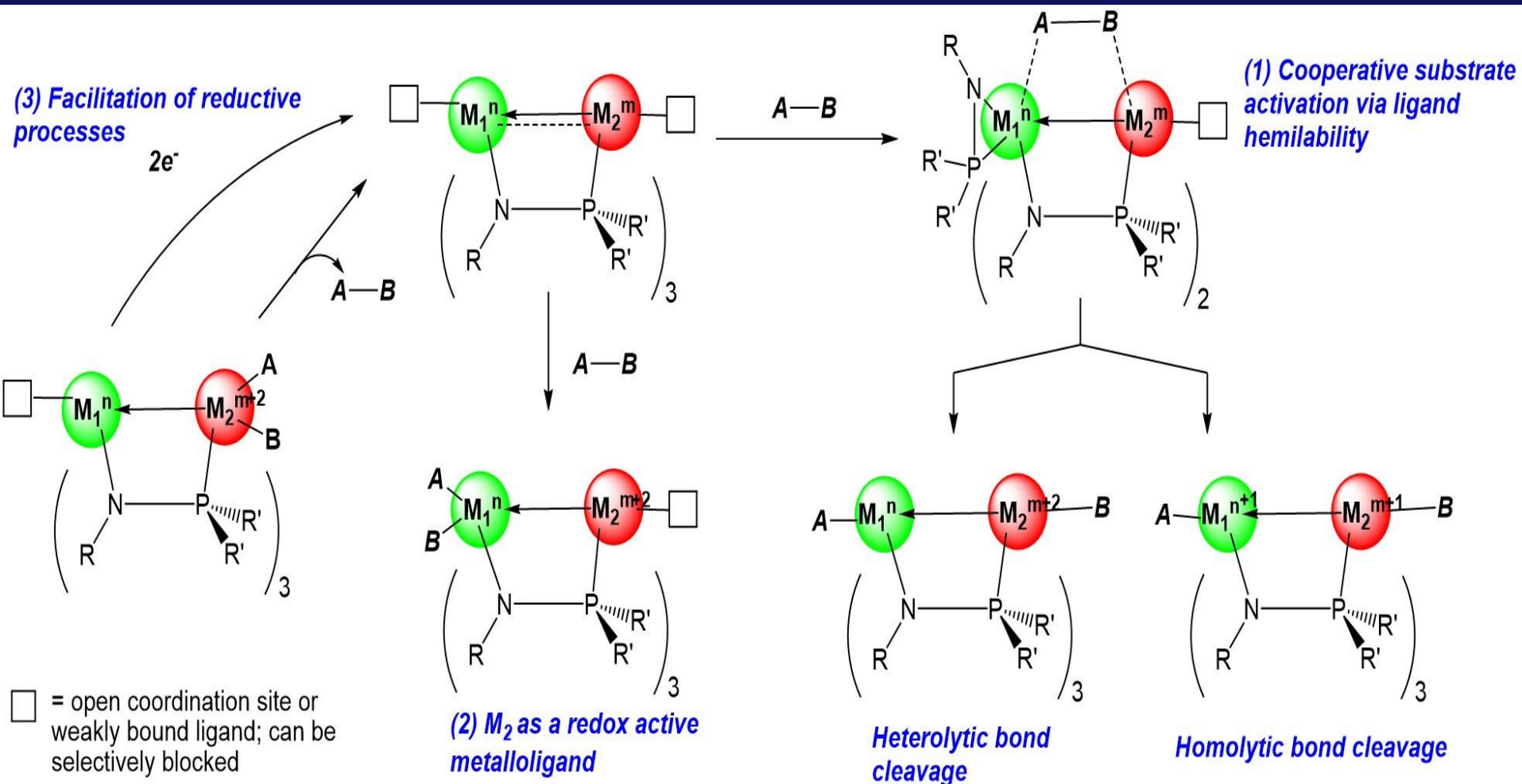


Voltammetry of Metal Ligand Complexation Reactions-Thermodynamic Aspects

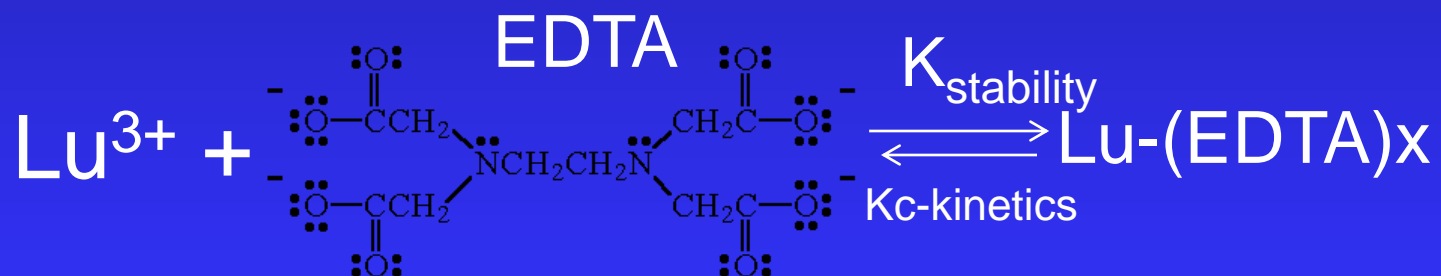
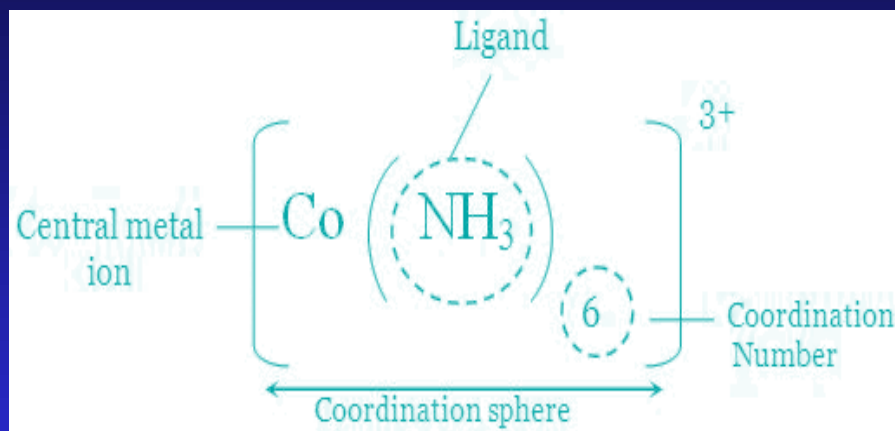




Metal-Ligand Complexes-Strategy to get Insight into Thermodynamics by Voltammetry



VOLTAMMETRY is simple and efficient tool in evaluation relevant kinetic and thermodynamic features of coordination complexes



What can we evaluate with voltammetry that is relevant about stability of Radionuclide complexes?

-**value of stability constant** of metal and a given ligand----it indicates how stable a given Metal-Ligand complex is.

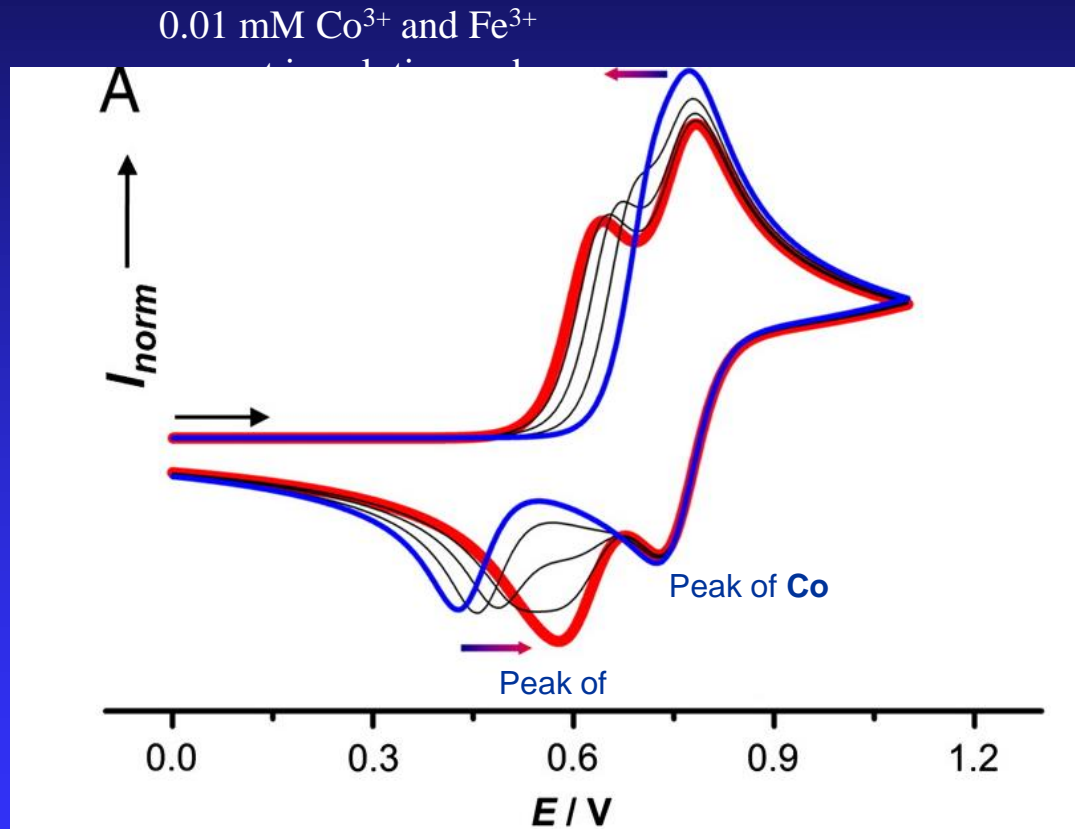
-**the stoichiometry of the M-L complex**...it tells us how many ligand molecules are bound to one metal M ion

-**kinetic constant of complex formation**---it tells how fast or slow is the formation of the complex between a metal M and a Ligand L.

-chemical reactivity (instability) of the M-L complex in presence of various chemical agents

-Complexes of radioactive isotopes of **Lu, Ga, I, Cu, Be**...can be studied all by Voltammetry with various organic and inorganic ligands ...

PRACTICAL EXAMPLE: We have EDTA LIGAND and Co^{3+} and Fe^{3+} in solution—EDTA forms complexes with both cations, indication for this is the shift of the peaks of cyclic voltammograms at these patterns, as EDTA concentration increases

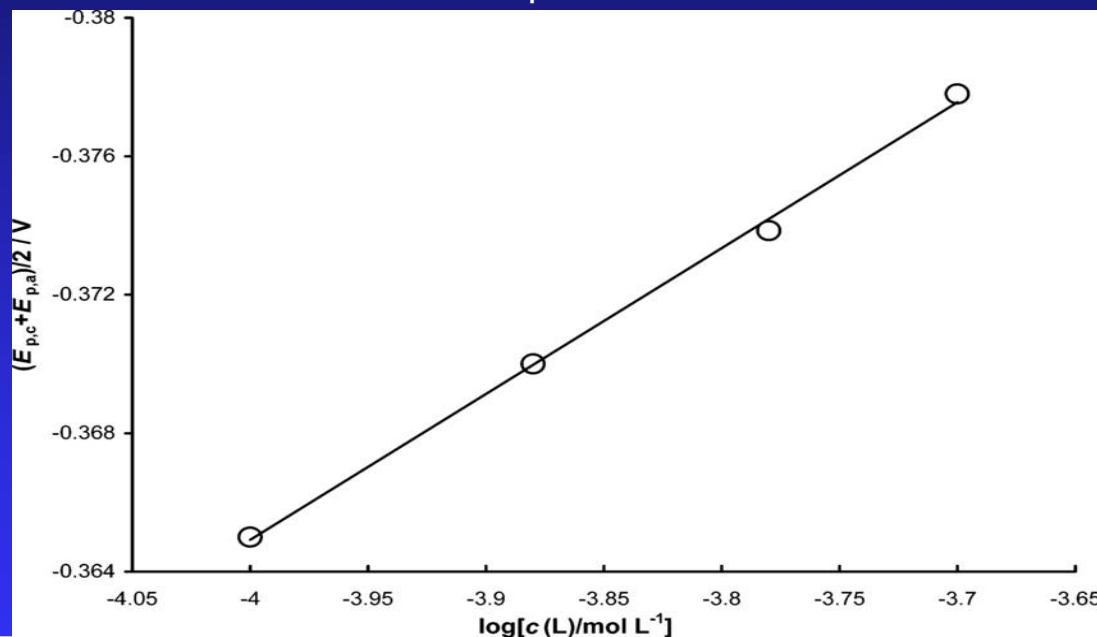


How do we perform the Experiment in voltammetry to get access to stability and stoichiometry of the metal-ligand complexes ?

-One scenario: Under constant concentration of Co^{3+} and Fe^{3+} we change the concentration of EDTA and we observe the magnitude of the SHIFT of the mid-peak potential of cyclic voltammograms as a function of EDTA concentration

Graphically, we plot the dependence of the mid-peak potential of the peak that shifts vs the concentration of the ligand $c(L)$, whose concentration we alter

The **slope** of this dependence gives indications on stoichiometry of Metal-Ligand complex, while the **intercept** hides the magnitude of the complexation constant



Dependence of the mid-peak potential of the cyclic voltammograms versus the ligands concentration

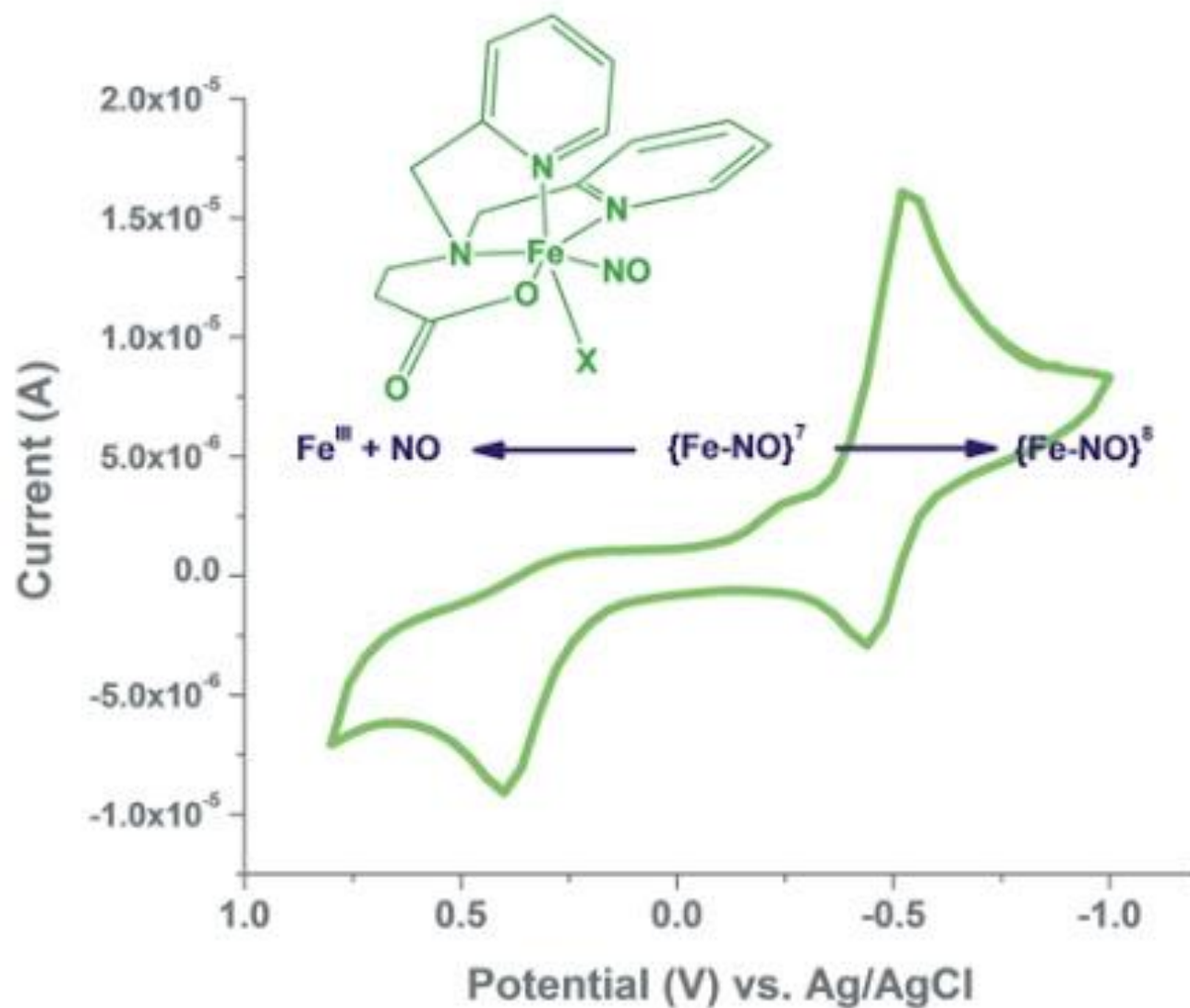
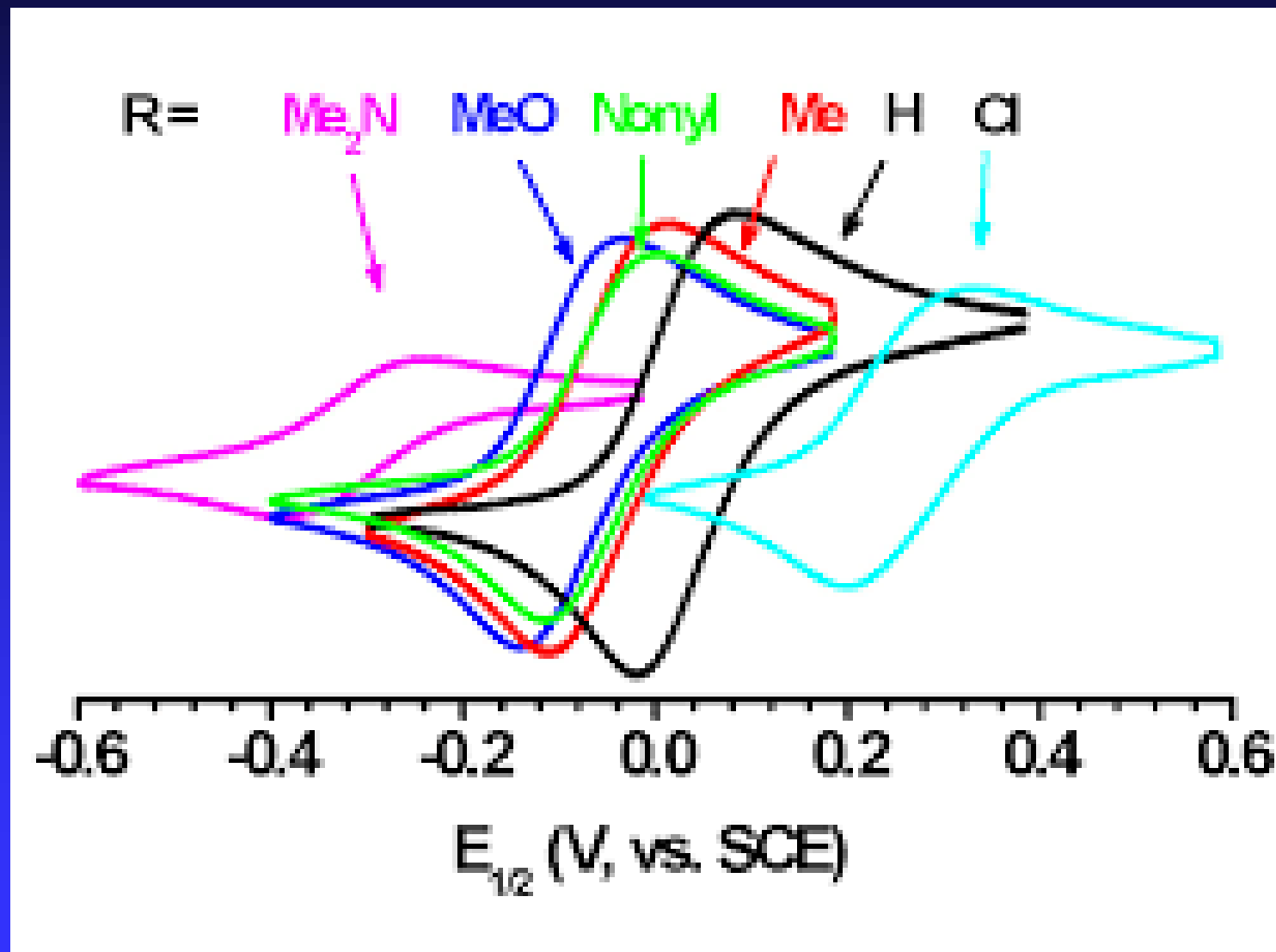
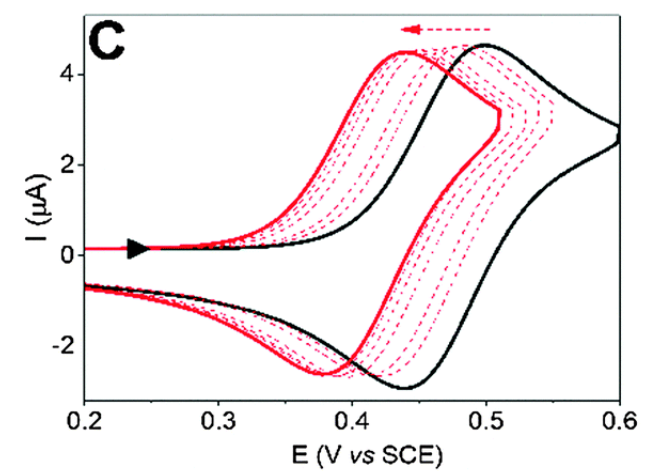
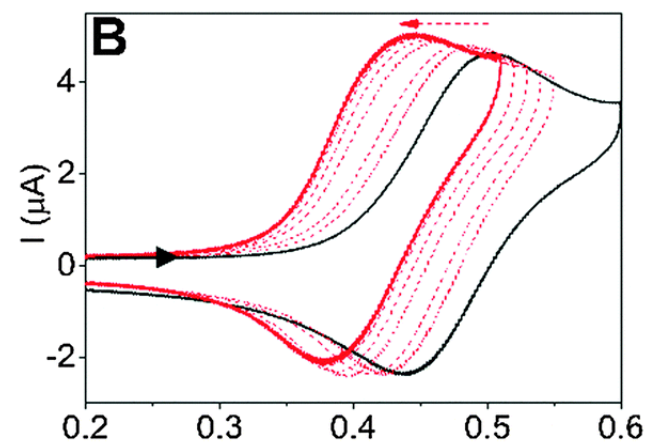
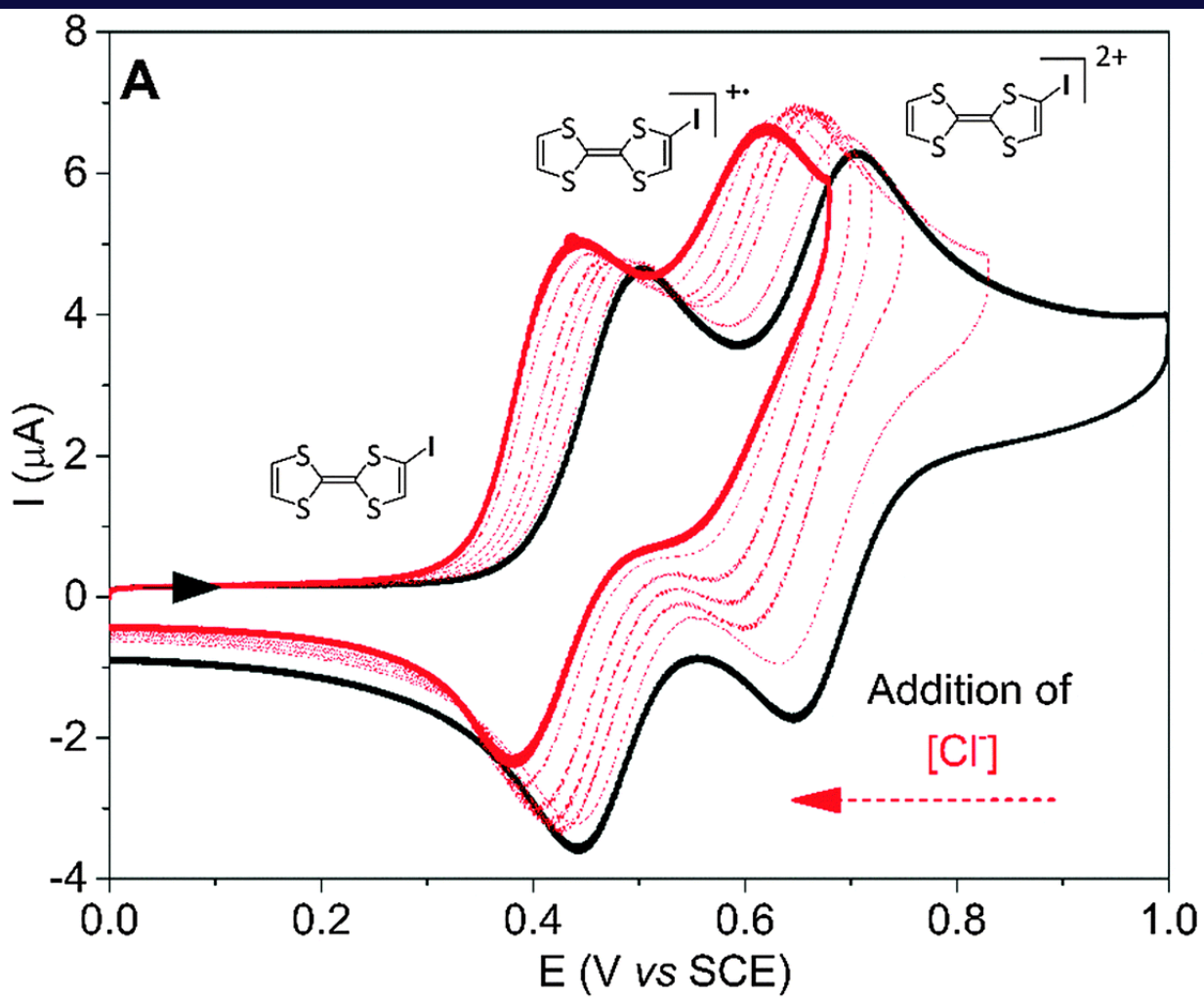
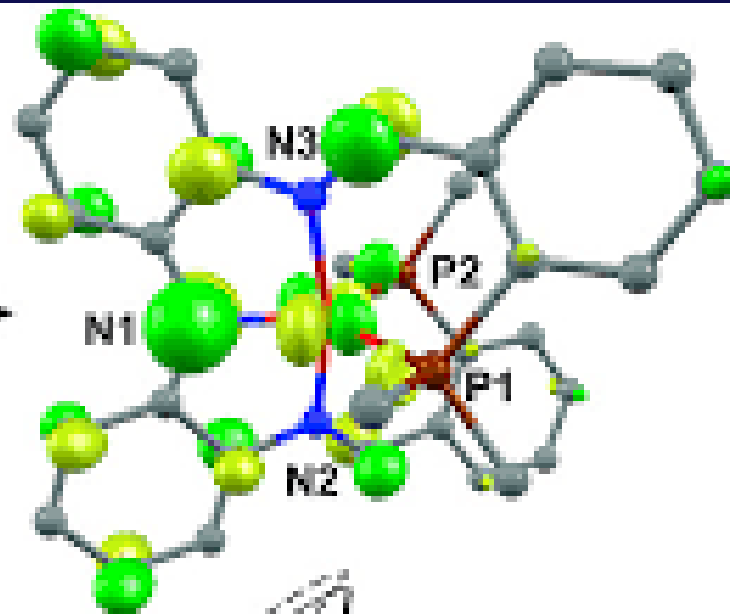
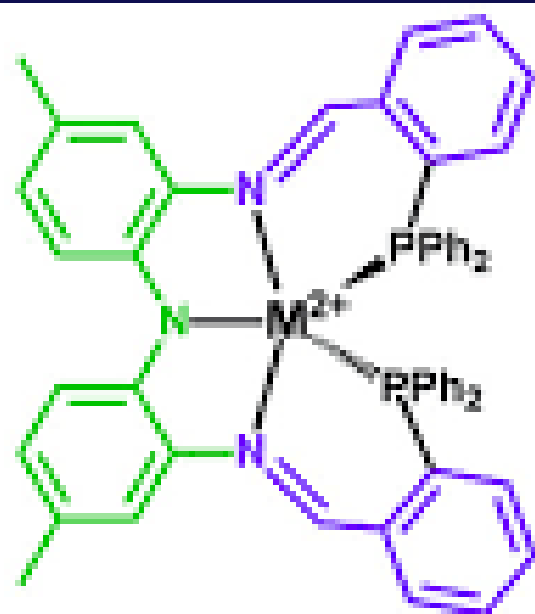


Figure 2: Cyclic voltammogram of 1-OTf at room temperature in acetonitrile.

Examples of Complexation Reactions in Cyclic Voltammetry



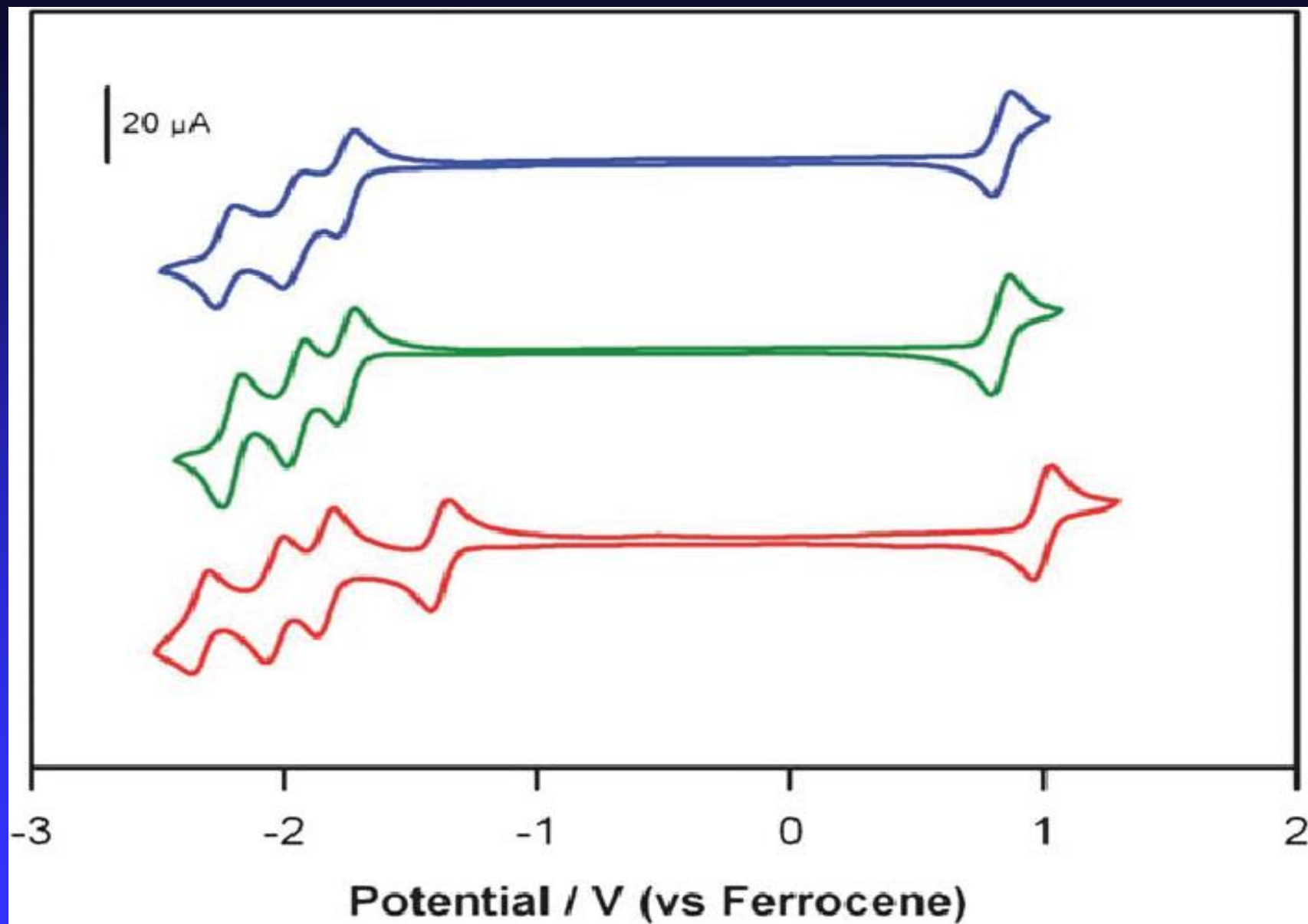




Red text: $Ph_2PCH_2CH_2N(Ph)CH_2CH_2PPh_2$

Green text: $Ph_2PCH_2CH_2N(Ph)CH_2CH_2PPh_2$

Blue text: $Ph_2PCH_2CH_2N(Ph)CH_2CH_2PPh_2$



LITERATURE

1. V. Mirceski, S Komorsky Lovric, M. Lovric, Square-wave voltammetry, Theory and Application, 2007.
2. **R. Gulaboski** and L. Mihajlov, "Catalytic mechanism in successive two-step protein-film voltammetry—Theoretical study in square-wave voltammetry", *Biophys. Chem.* 155 (2011) 1-9.
3. **R. Gulaboski**, M. Lovric, V. Mirceski, I. Bogeski and M. Hoth, "Protein-film voltammetry: a theoretical study of the temperature effect using square-wave voltammetry.", *Biophys. Chem.* 137 (2008) 49-55.
4. **R. Gulaboski**, "Surface ECE mechanism in protein film voltammetry—a theoretical study under conditions of square-wave voltammetry", *J. Solid State Electrochem.* 13 (2009) 1015-1024.
5. Scholz, F.; Schroeder U.; **Gulaboski R**, *Electrochemistry of Immobilized Particles and Droplets*, Springer Verlag, New York, pp. 1-269, 2005
6. **Gulaboski, R.** Pereira, C. M. In Electrochemical Methods and Instrumentation in Food Analysis, in Handbook of Food Analysis Instruments, Otles, S. (ed.) Taylor & Francis, 2008 and 2015 2nd Edition
7. **R. Gulaboski**, Theoretical contribution towards understanding specific behaviour of “simple” protein-film reactions in square-wave voltammetry”, *Electroanalysis*, 31 (2019) 545-553
8. **R. Gulaboski**, P. Kokoskarova, S. Petkovska, Time independent methodology to assess Michaelis Menten constant by exploring electrochemical-catalytic mechanism in protein-film cyclic staircase voltammetry, *Croat. Chem. Acta*, 91 (2018) 377-382.
9. V. Mirceski, D. Guziejewski, L. Stojanov, **R. Gulaboski**, Differential Square-Wave Voltammetry, *Analytical Chemistry* (2019) <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.analchem.9b03035>.
10. Scholz, F, Schroeder U, **Gulaboski R**, A Domenech-Carbo, *Electrochemistry of Immobilized Particles and Droplets, Experiments with Three-phase Electrode*, Springer Verlag, New York, pp. 2nd Edition, 2015

11. **R. Gulaboski**, V. Mirceski, R. Kappl, M. Hoth, M. Bozem, "Quantification of Hydrogen Peroxide by Electrochemical Methods and Electron Spin Resonance Spectroscopy" ***Journal of Electrochemical Society***, 166 (2019) G82-G101.
12. **Rubin Gulaboski**, Valentin Mirceski, Milivoj Lovric, Square-wave protein-film voltammetry: new insights in the enzymatic electrode processes coupled with chemical reactions, ***Journal of Solid State Electrochemistry***, 23 (2019) 2493-2506.
13. Milkica Janeva, Pavlinka Kokoskarova, Viktorija Maksimova, **Rubin Gulaboski**, Square-wave voltammetry of two-step surface redox mechanisms coupled with chemical reactions-a theoretical overview, ***Electroanalysis***, 31 (2019) 1488-1506
14. **Gulaboski Rubin**, Milkica Janeva, Viktorija Maksimova, "New Aspects of Protein-film Voltammetry of Redox Enzymes Coupled to Follow-up Reversible Chemical Reaction in Square-wave Voltammetry", ***Electroanalysis***, 31 (2019) 946-956 .
15. P. Kokoskarova, M. Janeva, V. Maksimova, **R. Gulaboski**, "Protein-film Voltammetry of Two-step Electrode Enzymatic Reactions Coupled with an Irreversible Chemical Reaction of a Final Product-a Theoretical Study in Square-wave Voltammetry", ***Electroanalysis*** 31 (2019) 1454-1464.
16. P. Kokoskarova, **R. Gulaboski**, Theoretical Aspects of a Surface Electrode Reaction Coupled with Preceding and Regenerative Chemical Steps: Square-wave Voltammetry of a Surface CEC' Mechanism, ***Electroanalysis*** (2019)doi.org/10.1002/elan.201900491
<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/elan.201900491>

17. V. Mirceski, D. Guzijewski and **R. Gulaboski**, Electrode kinetics from a single square-wave voltammograms, *Maced. J. Chem. Chem. Eng.* 34 (2015) 1-12.
18. **R. Gulaboski** and V. Mirceski, New aspects of the electrochemical-catalytic (EC') mechanism in square-wave voltammetry, *Electrochim. Acta*, 167 (2015) 219-225.
19. V. Mirceski, A. Aleksovska, B. Pejova, V. Ivanovski, B. Mitrova, N. Mitreska and **R. Gulaboski**, Thiol anchoring and catalysis of Gold nanoparticles at the liquid-liquid interface of thin-organic film modified electrodes", *Electrochem Commun.* 39 (2014) 5-8
20. V. Mirceski, Valentin and **R. Gulaboski**, Recent achievements in square-wave voltammetry (a review). *Maced. J. Chem. Chem. Eng.* 33 (2014). 1-12.
21. V. Mirceski, **R. Gulaboski**, M. Lovric, I. Bogeski, R. Kappl and M. Hoth, Square-Wave Voltammetry: A Review on the Recent Progress, *Electroanal.* 25 (2013) 2411–2422.
22. V. Mirčeski and **R. Gulaboski**, “A Theoretical and Experimental Study of Two-Step Quasireversible Surface Reaction by Square-Wave Voltammetry” *Croat. Chem. Acta* 76 (2003) 37-48.
23. V. Mirčeski, **R. Gulaboski** and F. Scholz, “Determination of the standard Gibbs energies of transfer of cations across the nitrobenzene|water interface utilizing the reduction of Iodine in an immobilized droplet” *Electrochem. Commun.*, 4 (2002) 814-819.
24. **R. Gulaboski**, F. Borges, C. M. Pereira, M. N. D. S. Cordeiro, J. Garrido and A. F. Silva, Voltammetric insights in the transfer of ionizable drugs across biomimetic membranes: recent achievements., *Comb. Chem. High Throughput Screen.* 10 (2007) 514-526.